

N^o D'ORDRE :
148

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. ENGELDINGER

1^{re} THÈSE. — ÉTUDE DE QUELQUES PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES D'UNE RÉSINE SYNTHÉTIQUE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Thèse non soutenue

(Exécution de la Circulaire ministérielle du 21 septembre 1939)

Président : M. L. MEUNIER

Examineurs : { MM. G. DÉJARDIN.
M. AUMÉRAS.

DIJON

IMPRIMERIE BERNIGAUD ET PRIVAT

1940

ETUDE

**de quelques propriétés physico-chimiques
d'une résine synthétique**

N^o D'ORDRE :
148

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. ENGELDINGER

1^{re} THÈSE. — ÉTUDE DE QUELQUES PROPRIÉTÉS PHYSICO-
CHIMIQUES D'UNE RÉSINE SYNTHÉTIQUE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Thèse non soutenue

(Exécution de la Circulaire ministérielle du 21 septembre 1939)

Président : M. L. MEUNIER

Examineurs : { MM. G. DÉJARDIN.
M. AUMÉRAS.

DIJON
IMPRIMERIE BERNIGAUD ET PRIVAT

1940

UNIVERSITÉ DE LYON -- FACULTÉ DES SCIENCES

Doyen honoraire

M. LONGCHAMBON, *, **, Q I., †.

Doyen

M. DOUIN, *, **, Q I.

Assesseur

M. VANEY, *, Q I., †.

Professeurs honoraires

MM. VESSIOT, C. *, Q I.

RIGOLLOT, *, Q I.

COUTURIER, *, Q I., †.

Professeurs

MM. DULAC, *, Q I., *Calcul différentiel et intégral.*

DOUIN, *, **, Q I., *Botanique.*

MEUNIER, O. *, Q I., *Chimie industrielle.*

SIRE, *, Q I., †, *Mécanique rationnelle et appliquée.*

VANEY, *, Q I., †, *Zoologie.*

CARDOT, *, Q I., *Physiologie générale.*

ROMAN, *, Q I., *Géologie.*

LOCQUIN, *, Q I., *Chimie générale.*

LONGCHAMBON, *, **, Q I., †, *Minéralogie.*

DÉJARDIN, *, Q I., *Physique générale.*

SOLLAUD, Q I., *Zoologie.*

THIBAUD, Q A., *Physique expérimentale.*

LEMARCHANDS, *, Q I., *Chimie appliquée.*

EYRAUD, Q I., *Mathématiques.*

FROMAGEOT, Q A., *Chimie biologique.*

AUMÉRAS, Q A., *Chimie physique.*

Maitres de conférences et chargés de cours

MM. DŒUVRE, Q I., *Chimie organique.*

PRETTRE, *Chimie.*

KUHNER, *Botanique.*

LAVAL, *Minéralogie.*

Maitres de conférences adjoints

M. BONNET, *, Q I., *Zoologie générale et agricole.*

Chargés de cours complémentaires

M^{lle} BACHRACH, Q I., *Physiologie.*

MM. DUFAY, Q I., *Astronomie et Physique supérieure.*

VIRET, Q I., *Etude des roches.*

RANSON, *Géométrie supérieure.*

TRONCHET, Q A., *Botanique.*

MAYET, *, Q I., †, *Anthropologie.*

PELOSSE, Q I., *Sériciculture.*

DARESTE DE LA CHAVANNE, Q I., *Géographie physique.*

SEYEWETZ, *, Q I., *Matières colorantes artificielles.*

Secrétaire

M. ROUX, Q A.



A MES PARENTS

A MA FEMME

A MES ENFANTS

A M. LE PROFESSEUR MEUNIER,

*En témoignage de vive reconnaissance
pour avoir bien voulu accepter la
présidence de cette thèse.*

A M. LE PROFESSEUR BOUTARIC,
Membre de l'Académie d'Agriculture,

*qui a mis à notre disposition les
ressources de son laboratoire,*

*en témoignage de vive gratitude pour
les conseils et les encouragements qu'il
a bien voulu nous donner au cours de
ce travail.*

INTRODUCTION

Les résines naturelles, produits visqueux que laissent exsuder certains arbres, ont toujours été très appréciées par l'industrie, notamment pour la préparation des siccatifs, l'encollage du papier, et surtout la fabrication des vernis. L'augmentation des besoins industriels et le prix élevé des résines naturelles ont amené les chimistes à rechercher des produits synthétiques, capables de remplacer ces matières premières dans leurs principaux usages. En réalité, les produits résineux avaient été depuis longtemps rencontrés dans les laboratoires au cours de certaines préparations ; mais leur complexité, la difficulté d'en extraire les constituants, avaient détourné les chimistes de leur étude. Bien que les recherches sur les résines aient été poussées très loin au cours de ces dernières années par suite des exigences de l'industrie, les progrès réalisés ont porté plutôt sur la technique de la préparation des différents types de résines synthétiques en vue de leurs applications que sur la connaissance de leur constitution et sur le mécanisme des réactions qui leur donnent naissance.

Le groupe des résines synthétiques comprend, en réalité, un grand nombre de corps fort différents par leur origine et leur constitution, mais qui, cependant, appartiennent tous à la catégorie des gels colloïdaux, dans une partie au moins de leur formation. Du point de vue de leur préparation, les résines peuvent être classées en deux groupes :

1° celles qu'on obtient par polymérisation d'une substance unique telle que l'acroléine ou la coumarone ;

2° celles qu'on prépare par réaction mutuelle d'au moins deux

substances, cette réaction étant d'ailleurs habituellement suivie de la polymérisation du produit obtenu. L'un des corps mis en œuvre est, dans presque tous les cas, une aldéhyde, en général l'aldéhyde formique en solution ou formol, que l'on fait réagir soit sur un phénol, soit sur l'urée, soit sur des amines aromatiques.

Les résines obtenues par action du formol sur le phénol ordinaire ont été particulièrement étudiées par Baekeland et portent le nom général de bakélites. Elles se préparent par chauffage du formol et du phénol en présence de petites quantités de catalyseurs acides ou alcalins : après un temps d'ébullition variable avec le catalyseur, le mélange se sépare en deux couches : la couche supérieure aqueuse et la couche inférieure constituée principalement par la résine à son premier stade ; cette résine, désignée sous le nom de résine A ou de *résol*, est soluble dans divers solvants organiques (alcool, acétone), dans les lessives alcalines, et fond au-dessous de 300°. Chauffée avec le formol, la résine A se transforme en résine B ou *résitol*, insoluble dans les solvants organiques, mais se gonflant dans l'alcool et se ramollissant à la chaleur, tout en étant infusible. La résine B, chauffée, se transforme à son tour en résine C ou *résite*, infusible et insoluble dans tous les réactifs connus et résistant à une température de 300°.

Le mécanisme des réactions donnant naissance à ces différents produits est encore mal connu ; seuls les produits initiaux ont été déterminés¹. En présence d'un catalyseur acide, le formol et le phénol donnent des dioxypénylméthanés $\text{CH}^2 (\text{C}^6\text{H}^4\text{OH})^2$, corps possédant toujours la fonction phénol et réagissant sur le formol ; on obtient ainsi une série de corps à plusieurs noyaux aromatiques, liés par des groupes méthylène et possédant plusieurs oxhydriles phénoliques. La transformation des résols en résites se fait par condensation avec élimination d'eau.

Le catalyseur alcalin donne une orientation différente à la réaction ; les produits initiaux seraient des alcools-phénols tels que la saligénine $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{matrix} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{CH}^2\text{OH} \end{matrix}$, dont la condensation donnerait des résols, puis des résites.

1. CHAMPETIER et LAPORTE, *Recherches sur les résines synthétiques mixtes. Recherches et Inventions*, août-septembre-octobre 1934.

Désirant aborder du point de vue physico-chimique l'étude de la formation d'une résine synthétique, il nous a paru plus intéressant d'opérer non sur les résines fournies par le phénol, qui se produisent seulement à température élevée, mais sur la résine fournie par un diphénol, la résorcine qui, prenant naissance à la température ordinaire, était plus aisée à aborder pour nous avec les moyens limités dont nous disposions.

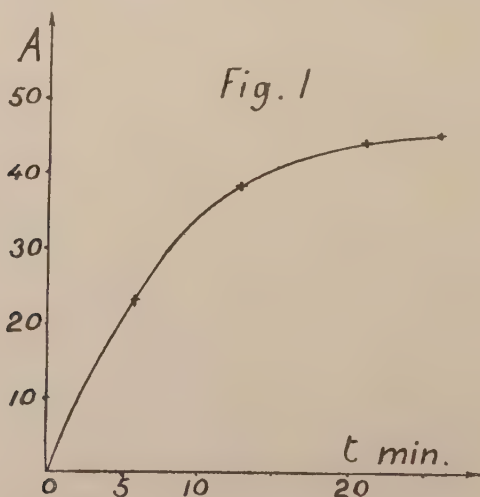
L'idée de ce travail nous est venue en lisant une conférence très suggestive de René Dubrisay sur les résines synthétiques¹ dans laquelle il signalait la formation à froid d'une résine par un mélange de résorcine et de formol commercial en présence d'un catalyseur acide ou alcalin, le produit obtenu apparaissant, soit sous forme d'un gel solide et compact lorsqu'on opère sous des concentrations suffisantes, soit sous forme d'un précipité dans le cas où les réactifs sont dilués.

« On pense naturellement, écrit Dubrisay, à comparer ces phénomènes aux transformations colloïdales qui peuvent donner lieu à une prise en masse dans les milieux concentrés, tandis qu'aux plus grandes dilutions il y a floculation. Il est d'ailleurs possible de vérifier à l'ultra-microscope la structure colloïdale du milieu. En partant d'une solution à 2 % de résorcine, le milieu est tout d'abord optiquement vide. Bientôt apparaissent des points lumineux animés de mouvements browniens puis, au bout d'un certain temps, ces particules s'agglutinent, leur mouvement se ralentit et elles forment des amas qui s'arrêtent en se collant aux lamelles porte-objet. Le durcissement des résines phénoliques peut donc s'interpréter exactement comme celui des résines d'acroléine, par coagulation et formation d'un gel qui, dans le cas actuel, est réversible ». Dubrisay indique également que les transformations se poursuivent après solidification, le produit devenant rose en milieu acide, brun en milieu alcalin, qu'il subit une contraction et une diminution de poids que l'on peut expliquer par une évaporation continue du liquide intermicellaire en excès, associée vraisemblablement à une transformation simultanée des particules solides.

1. R. DUBRISAY, Conférences faites au Conservatoire national des arts et métiers, 4 et 9 mai 1927. *Revue Générale des Matières Plastiques*, mai-juin 1927.

Comme Dubrisay le fait remarquer, il ne semble pas que le problème qui se pose dans l'étude des résinifications en général soit d'ordre purement chimique. « Les propriétés d'un mélange solide complexe dépendent non seulement de la composition chimique mais aussi de la grandeur, de la forme et du mode de groupement des constituants élémentaires ». On peut ainsi songer à transporter l'étude de la formation de ces résines synthétiques dans le domaine de la chimie colloïdale qui possède aujourd'hui des méthodes rigoureuses permettant d'étudier avec précision certaines propriétés des solutions colloïdales.

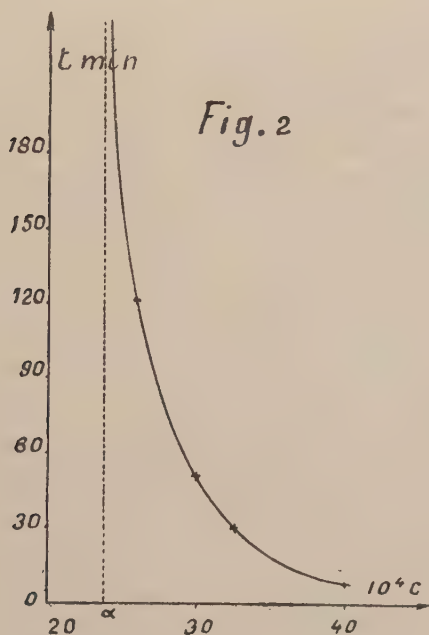
En particulier, l'évolution d'une solution colloïdale à laquelle on ajoute une quantité suffisante d'électrolyte pour en déterminer la floculation peut être suivie par une méthode préconisée par



A. Boutaric¹, consistant à suivre au moyen d'un spectrophotomètre, l'opacité croissante de la solution pour une radiation déterminée, l'accroissement du pouvoir absorbant étant dû au grossissement des micelles qui précède la floculation ; l'expérience montre que ce pouvoir absorbant A croît d'abord rapidement, puis de moins en moins vite, et tend vers une limite (fig. 1) : le temps que met l'opacité à atteindre sa valeur limite permet de définir, avec précision, la durée de la floculation.

1. A. BOUTARIC, *Contribution à l'étude de la floculation des suspensions de résine-mastic*, *Journal de chimie-physique*, t. 23, 1926, p. 851.

La méthode peut être utilisée pour étudier l'influence de divers facteurs sur la durée de floculation d'une solution colloïdale. Elle permet ainsi de reconnaître que lorsqu'on fait décroître la concentration de l'électrolyte qui produit la floculation, la durée de celle-ci va généralement en augmentant et finit par devenir infiniment grande pour une certaine concentration limite de cet électrolyte, la floculation ne se produisant plus pour une concentration inférieure. La courbe (fig. 2) qui représente les durées de floculation



en fonction de la concentration de l'électrolyte présente une asymptote verticale qui divise le plan en deux régions : dans l'une, correspondant aux concentrations supérieures à l'abscisse α de l'asymptote, la floculation se produit avec une durée donnée par l'ordonnée de la courbe relative à la concentration utilisée ; dans l'autre, correspondant aux concentrations inférieures, aucune floculation ne peut être observée. La stabilité de la solution colloïdale vis-à-vis d'un électrolyte peut donc être exprimée par la concen-

tration α de cet électrolyte qui correspond à l'abscisse de l'asymptote de la courbe de floculation ¹.

Cette stabilité, variable avec la nature de l'électrolyte est influencée par de nombreux facteurs : addition de substances étrangères, présence de faibles quantités d'électrolyte qui exercent parfois un rôle de protection vis-à-vis de l'action de doses plus fortes de ce même électrolyte ², vieillissement de la solution colloïdale, etc.

* * *

Nous avons pensé qu'il pourrait être intéressant d'utiliser la méthode précédente pour suivre la formation de résines en milieu dilué, ainsi que la floculation des solutions colloïdales que ces résines permettent d'obtenir, et d'étudier également un certain nombre de propriétés physico-chimiques de ces résines et de leurs solutions.

Nous avons tout d'abord suivi, par une méthode optique, la formation de la résine résorcine formol en milieu dilué, et analysé les divers phénomènes de floculation que fournissent, dans des conditions variées, les solutions colloïdales de la résine ainsi obtenue. Nous avons ensuite envisagé la marche de la résinification dans les solutions concentrées par des mesures d'indice de réfraction, de densité et de viscosité. Enfin nous avons étudié quelques propriétés physiques de la résine solide, et notamment les variations qu'elle éprouve en fonction du temps en adaptant à ce genre de recherches la méthode dilatométrique qui, entre les mains de M. Chevenard, s'est révélée si féconde pour suivre les transformations des produits métallurgiques.

1. A. BOUTARIC, *Sur la stabilité des solutions colloïdales vis-à-vis des électrolytes*. *Bulletin de la Soc. chimique de France*, 1927, p. 146.

2. A. BOUTARIC, *Recherches sur la floculation des colloïdes*. Conférence faite au Laboratoire de Microbiologie, Nancy, nov. 1931.

PREMIÈRE PARTIE

Formation de la résine résorcine-formol en milieu dilué et en présence d'un catalyseur acide

CHAPITRE PREMIER

Etude optique du phénomène

1. — Préparation de la suspension de résine

Nous nous sommes proposé d'étudier l'action de la résorcine sur le formol en solution diluée, en présence d'un catalyseur acide. A cet effet, nous avons utilisé de la résorcine dite « technique » des Établissements Rhône-Poulenc, d'un prix moins élevé que la résorcine pure, après nous être assuré que les résultats n'étaient pas affectés par les quelques impuretés (phénol : 0,05 %, pyrocatechine : traces) que ce produit contient. Après l'avoir réduite en poudre et tamisée, nous avons préparé des solutions aqueuses dont la concentration variait entre 1 et 5 grammes de résorcine pour 100 grammes de solution. Comme formol nous avons utilisé une solution commerciale d'aldéhyde formique à 35 % que nous étendions généralement au 1/100. Dans un mélange à volumes égaux de ces deux solutions, on introduisait le catalyseur acide dans les proportions suivantes : 20 cm³ de solution acide pour 5 cm³ de solution résorcine-formol. Comme l'a constaté Dubrisay, au bout d'un certain temps, le liquide se trouble et prend l'aspect d'une suspension colloïdale ; les particules grossissent et finissent par sédimenter, leur couleur virant peu à peu du blanc au rose.

2. — Méthode d'étude du phénomène

Nous avons suivi la formation de la résine par une méthode optique reposant sur la mesure du coefficient d'absorption du

mélange pour une radiation déterminée. Nous avons à cet effet utilisé le spectrophotomètre de Féry : le mélange étudié était disposé dans une cuve à faces parallèles de 5 mm. d'épaisseur que l'on introduisait sur l'un des faisceaux du spectrophotomètre, une cuve d'égale épaisseur contenant de l'eau étant disposée sur l'autre faisceau. Les mesures étaient faites pour une radiation verte de longueur d'onde $\lambda = 490\text{m}\mu$. Nous avons ainsi suivi comment varie en fonction du temps le coefficient d'absorption du mélange pour un certain nombre d'acides : ClH , SO^4H^2 , NO^3H , $\text{CH}^3\text{CO}^2\text{H}$, $\text{CCl}^3\text{CO}^2\text{H}$, chacun d'eux étant en général envisagé sous diverses concentrations.

A titre d'exemple nous donnons dans le tableau I, pour divers instants θ , les valeurs du coefficient d'absorption α exprimé en unités relatives (graduation du spectrophotomètre de Féry¹) obtenues avec un certain nombre de mélanges préparés comme il a été indiqué précédemment, en présence de ClH comme catalyseur.

Pour réaliser les mélanges, on utilisait une solution de résorcine à 1 %, une solution de formol à 0,35 % et des solutions de ClH de diverses concentrations :

A = 4N ; B = 3,5N ; C = 3,25N ; D = 3N ; E = 2,5N

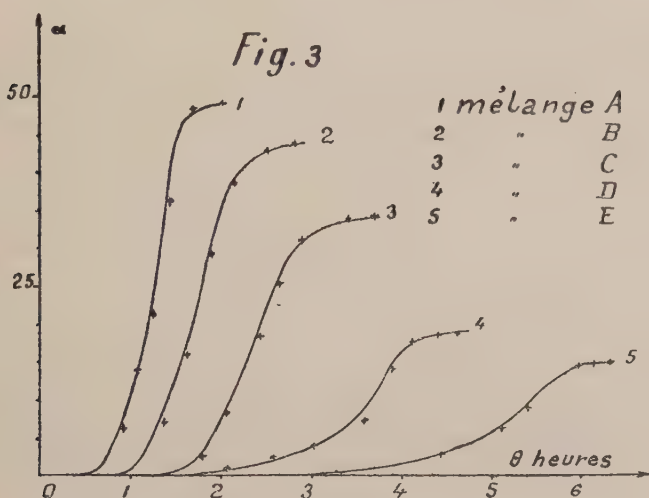
TABLEAU I

A		B		C		D		E	
θ	α	θ	α	θ	α	θ	α	θ	α
0 ^h 42 ^m	1,5	1 ^h 5 ^m	1	1 ^h 35 ^m	1	2 ^h	1	5 ^h	6
0 ^h 50 ^m	6	1 ^h 20 ^m	7	1 ^h 45 ^m	2	2 ^h 30 ^m	3	5 ^h 15 ^m	8
1 ^h	13	1 ^h 35 ^m	15	2 ^h	8	3 ^h	4	5 ^h 35 ^m	12
1 ^h 10 ^m	21	1 ^h 50 ^m	29	2 ^h 20 ^m	18	3 ^h 35 ^m	6	5 ^h 50 ^m	14
1 ^h 25 ^m	36	2 ^h 5 ^m	38	2 ^h 35 ^m	25	3 ^h 50 ^m	14	6 ^h	15
1 ^h 30 ^m	44	2 ^h 25 ^m	43	2 ^h 50 ^m	31	4 ^h 5 ^m	18	6 ^h 15 ^m	15
1 ^h 35 ^m	49	2 ^h 45 ^m	44	3 ^h 25 ^m	34	4 ^h 25 ^m	19		
1 ^h 45 ^m	49			3 ^h 40 ^m	34	4 ^h 35 ^m	19		

Les courbes de la figure 3 représentent pour les divers mélanges A, B, C, D, E, la variation du coefficient α en fonction du temps θ . Quelles que soient la nature et la concentration de l'acide, les courbes

1. Pour obtenir la densité optique rapportée à une cuve de 1 cm. d'épaisseur, il suffit de multiplier le nombre lu sur l'appareil par 0,08.

ont la même allure : ces courbes rappellent celles qui représentent comment varie en fonction du temps le coefficient d'absorption d'une solution colloïdale au cours d'une floculation produite par introduction d'un électrolyte¹. Cependant elles en diffèrent notablement sur un point très important : alors que les courbes relatives à la floculation d'une solution colloïdale par un électrolyte s'élèvent très rapidement aussitôt après l'introduction de l'électrolyte, celles qui traduisent la formation de résine dans les conditions où nous nous sommes placé partent au contraire tangentielllement à l'axe



des abscisses. C'est qu'en effet le phénomène étudié ici est plus complexe puisqu'il comporte : 1° la formation d'une solution colloïdale que traduit principalement la première partie de la courbe jusqu'au point d'inflexion ; 2° la floculation de cette solution colloïdale sous l'influence de l'acide présent dans le mélange que révèle surtout la partie de la courbe située après le point d'inflexion.

Ces courbes rappellent également les courbes en S étudiées par Heymann² dans les cas où intervient une auto-catalyse. Afin

1. A. BOUTARIC, *La floculation des solutions colloïdales*. *Journal de pharmacie et de chimie*, t. VII, 1928, p. 395 et 456.

2. HEYMAN, *Kolloid Zeitschrift*, 1929, t. 47, p. 325, et t. 48, p. 25.

d'obtenir quelques indications supplémentaires sur le milieu en réaction au cours de la période dite d'induction, nous avons suivi les variations qu'éprouve l'indice de réfraction de ce milieu par des mesures faites à l'aide d'un réfractomètre interférentiel (modèle Zeiss).

Le mélange était introduit dans une cuve disposée sur l'un des faisceaux interférentiels tandis que la cuve traversée par l'autre faisceau contenait une solution aqueuse de ClH dont l'indice ($n = 1,3574$) était voisin de celui du mélange. L'appareil fournit un système de franges fixe et un système mobile dont la position dépend de la différence d'indice entre les liquides disposés sur les deux faisceaux ; on peut ramener la frange centrale du système mobile dans le prolongement de la frange centrale du système fixe au moyen d'un compensateur dont la position sur un tambour gradué permet de suivre les variations d'indice du mélange étudié. Le tableau II donne les lectures faites sur la position δ du tambour en fonction du temps θ (1 unité correspond à une variation d'indice égale à 0,000.001.3) relative à l'évolution de la solution C.

TABLEAU II

θ	0	0 ^h 15	0 ^h 30	0 ^h 45	1 ^h	1 ^h 30
δ	472	474	476	478	481	484

L'étude du phénomène n'a pu être poussée au delà de 1 h. 30^m par suite de l'accroissement d'opacité du milieu dû à la formation d'un trouble qui rendait de moins en moins visible le système mobile de franges. Ces mesures indiquent nettement que la réaction de résinification prend naissance dès le mélange des solutions ; la variation d'opacité devient seulement appréciable lorsque les produits de la réaction, qui apparaissent à l'état moléculaire, ont fourni des granules de grosseur suffisante pour constituer une suspension dont le coefficient d'absorption, conformément à la loi de lord Rayleigh, croît avec la grosseur des particules ; la floculation survient lorsque les dimensions des micelles ont atteint une certaine limite. Ces diverses constatations confirment, ainsi que le faisait prévoir la forme même des courbes de floculation en fonction du

temps, que le phénomène étudié comprend : 1° la formation d'une solution colloïdale par condensation à l'état micellaire des molécules prenant naissance par action mutuelle des produits réagissant ; 2° la floculation de la solution colloïdale sous l'influence de l'acide utilisé comme catalyseur ¹.

3. — *Influence de la concentration et de la nature de l'acide*

L'étude au spectrophotomètre de la floculation des solutions étendues a été poursuivie en conservant les mêmes concentrations que dans les expériences décrites précédemment mais en faisant varier la concentration et la nature de la solution acide utilisée comme catalyseur. Pour chaque expérience, nous avons construit la courbe de floculation afin d'en déduire la durée du phénomène d'après la convention faite précédemment. En outre nous avons déterminé dans chaque cas le coefficient P_H du mélange au moyen de l'électrode à quinhydrone : ces mesures comportent quelques difficultés, l'appareil ne donnant pas d'indications stables lorsqu'on détermine le P_H avant floculation. Les déterminations du coefficient P_H ont donc été faites après floculation des mélanges ; d'ailleurs le coefficient P_H mesuré dans ces conditions a la même valeur que celui qu'on obtient en remplaçant le mélange résorcine formol par le même volume d'eau distillée, ce qui tend à prouver que l'acidité du milieu est déterminée uniquement par la concentration de l'acide et qu'elle ne varie pas sensiblement au cours de la résinification. D'autres difficultés se présentent également lorsqu'on utilise l'acide azotique comme catalyseur : le pouvoir oxydant de cet acide agit d'une part sur le flocculat qui jaunit au lieu de rougir comme dans les autres cas, d'autre part sur l'hydroquinone produite dans la décomposition de la quinhydrone. Pour obtenir des résultats susceptibles d'être comparés à ceux des autres acides, nous avons dû faire les mesures du coefficient P_H avant que le flocculat n'ait commencé à jaunir et procéder rapidement.

1. Nous appellerons d'une façon générale durée d'évolution de la solution colloïdale, la durée relative à l'ensemble de ces deux phénomènes, mesurée par le temps que met le coefficient d'absorption relatif à une radiation déterminée, à atteindre sa valeur limite ; temps qu'il est facile de relever avec précision sur les courbes représentant les variations du coefficient d'absorption en fonction du temps.

Le tableau III donne le résultat des expériences effectuées ; pour chacune d'elles nous indiquons la nature de l'acide utilisé comme catalyseur, sa concentration C, la durée T de la floculation, le coefficient d'absorption limite A et le coefficient P_H du mélange.

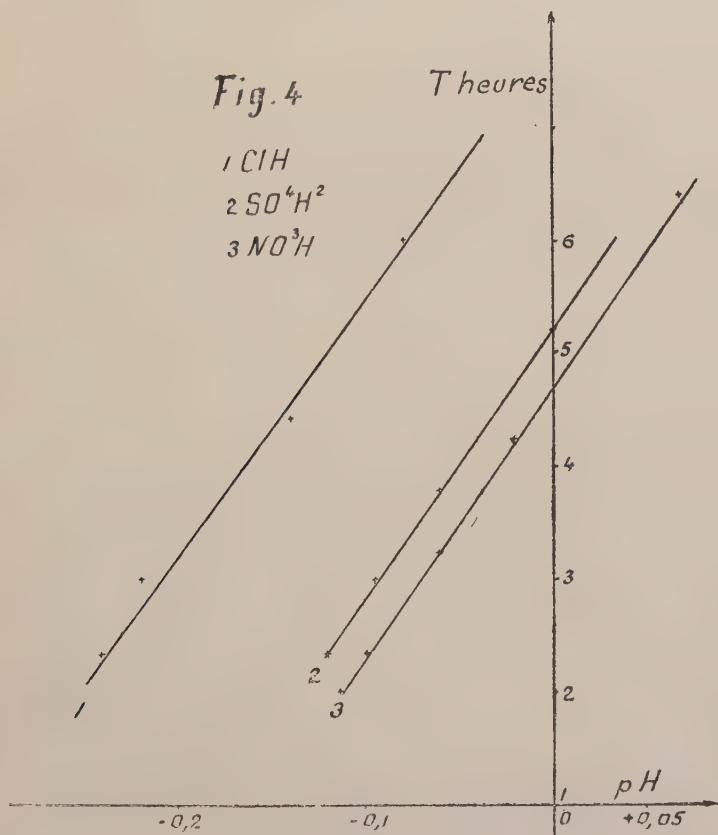
Des essais analogues ont été faits avec deux acides organiques : l'acide acétique, même employé pur, n'a produit aucune floculation ; le coefficient P_H du mélange était alors égal à 0,53. L'acide trichloracétique de concentration 4 N n'a rien donné également. Toutefois en le faisant agir sur un mélange de concentration cinq fois plus grande en résorcine et en formol que celle du mélange utilisé précé-

TABLEAU III

NATURE DE L'ACIDE	C	T	A	P_H
ClH	4 N	1 ^h 35 ^m	3,92	— 0,27
	3,5 N	2 ^h 20 ^m	3,52	— 0,24
	3,25N	3 ^h	2,72	— 0,22
	3 N	4 ^h 25 ^m	1,52	— 0,14
	2,5 N	6 ^h	1,20	— 0,08
SO ⁴ H ²	5,5 N	2 ^h 20 ^m	3,84	— 0,12
	5 N	3 ^h	2,88	— 0,094
	4,5 N	3 ^h 45 ^m	2,08	— 0,06
	4 N	5 ^h 10 ^m	1,52	0
NO ³ H	4 N	2 ^h	3,52	— 0,115
	3,5 N	2 ^h 20 ^m	2,72	— 0,10
	3 N	3 ^h 15 ^m	2,16	— 0,06
	2,5 N	4 ^h 15 ^m	1,60	— 0,02
	2 N	6 ^h 30 ^m	0,96	+ 0,07

demment, nous avons obtenu une floculation dont la durée a été de 2 h. 10^m et fournissant un coefficient d'absorption limite égal à 1,52. Ces acides organiques ne sont donc pas inactifs, mais pour une concentration donnée du mélange en résorcine et en formol, il existe une valeur limite du coefficient P_H au-dessus de laquelle la réaction ne se produit pas. Sur les figures 4 et 5, nous avons représenté pour chaque acide comment varie en fonction du coefficient P_H : 1° la durée T de la floculation ; 2° le coefficient d'absorption limite A.

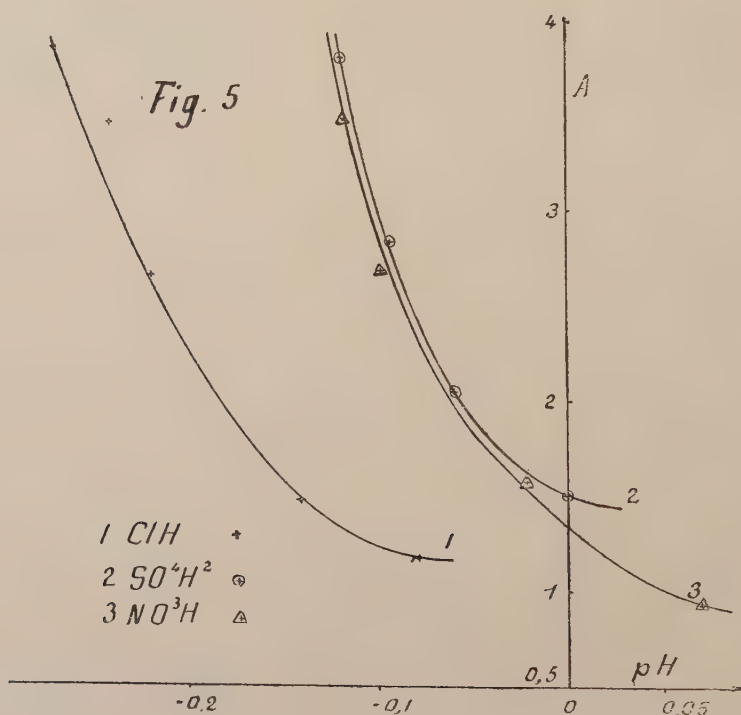
Elles montrent que pour un acide donné la durée de floculation croît avec le coefficient P_H de la solution. La portion de courbe représentée sur le graphique a l'aspect d'une droite, mais on ne peut rien en conclure parce qu'elle est trop limitée ; les limites sont imposées par la valeur du coefficient d'absorption qui devient trop fort pour être mesuré dans le cas de fortes concentrations d'acide et trop faible dans le cas contraire.



Mais il est possible de faire une comparaison entre l'activité des divers acides utilisés : pour une même valeur du coefficient P_H , ClH est moins actif que SO^4H^2 , lui-même moins actif que NO^3H .

Cette influence de la nature de l'acide paraît d'ailleurs complexe et susceptible de se manifester soit sur la vitesse de formation de

la résine, soit sur la floculation de la solution colloïdale produite. Dans un chapitre ultérieur, qui sera consacré à la floculation d'une solution colloïdale de résine, nous aurons l'occasion de signaler en particulier que SO^4H^2 est moins actif que ClH en ce qui concerne la vitesse de floculation ; dans ces conditions, il paraît assez légitime de penser que dans le phénomène complexe envisagé ici pour lequel



SO^4H^2 est, au contraire, plus actif que ClH , l'influence de l'acide sur la réaction de polymérisation donnant naissance à la résine constitue le facteur prédominant.

Quant au coefficient d'absorption limite A, il diminue à mesure que croît le coefficient PH de l'acide utilisé et par suite la durée de floculation. Dans tous les cas, avec les concentrations en résorcine

et en formol utilisées, on n'observe la production de résine que pour des valeurs très faibles du coefficient P_H nécessitant l'emploi d'acides forts en solution concentrée, ce qui contraste avec les valeurs du coefficient P_H nécessaires pour produire les floculations de solutions colloïdales.

4. — *Influence de la concentration du mélange en résorcine et en formol*

Pour une même solution de ClH de concentration 3 N, nous avons étudié comment varie la résinification lorsque, les proportions relatives de formol et de résorcine demeurant invariables, on fait croître dans le même rapport les quantités de résorcine et de formol. Dans le tableau IV nous donnons pour diverses concentrations c de la solution de résorcine en grammes pour cent la durée T d'évolution de la suspension et la valeur du coefficient d'absorption limite A .

TABLEAU IV

c	1	1,2	1,4	1,6	1,8
T	4 ^h 25 ^m	2 ^h 50 ^m	2 ^h 10 ^m	1 ^h 50 ^m	1 ^h 40 ^m
A	1,52	2,64	3,12	3,76	4,64

La durée d'évolution diminue au fur et à mesure que croît la concentration en résorcine et en formol des mélanges réagissant, en même temps qu'augmente le coefficient d'absorption limite.

5. — *Influence de la proportion relative de résorcine et de formol*

La quantité de formol demeurant invariable (2 cm³ 5 de solution commerciale étendue au 1/100) nous avons étudié l'influence de la concentration de la solution de résorcine ajoutée en égal volume, en présence d'une même solution de ClH (20 cm³ de solution 3,5 N). Le tableau V donne les durées T d'évolution et le coefficient d'absorption limite A pour diverses concentrations c en grammes pour cent de la solution de résorcine.

TABLEAU V

<i>c</i>	1	2	3	4	5
T	2 ^h 40 ^m	2 ^h 30 ^m	2 ^h 40 ^m	2 ^h 45 ^m	2 ^h 40 ^m
A	2,96	3,12	2,80	1,52	0,72

Les durées d'évolution varient peu, mais le coefficient d'absorption limite après avoir commencé à croître, passe par un maximum et diminue ensuite nettement pour les plus fortes teneurs en résorcine.

CHAPITRE II

Etude d'une solution colloïdale de résine

6. — *Préparation de la solution colloïdale de résine*

L'étude précédente nous a montré que la réaction entre la résorcine et le formol donnait naissance à une solution colloïdale dont le catalyseur acide provoquait la floculation. Nous avons tout d'abord essayé de séparer les deux phénomènes en arrêtant la résinification avant que se produise la floculation ; à cet effet, nous avons songé à éliminer le catalyseur par l'emploi de la dialyse, au cours d'une floculation lente.

A une solution de résorcine à 2 % nous avons ajouté un volume égal d'une solution commerciale de formol diluée à 2 %. Le catalyseur employé était une solution de ClH N/2. Dans ces conditions, l'évolution est très lente : c'est seulement 24 heures après le mélange des réactifs qu'on peut observer un trouble dans la solution réalisée, qui présente l'aspect d'une solution colloïdale ; son coefficient d'absorption, mesuré au spectrophotomètre de Féry, est égal à 0,114, pour $\lambda = 490\text{m}\mu$.

La solution est alors mise à dialyser dans un dialyseur à membrane de cellophane. Le lendemain, le coefficient d'absorption n'atteignait que la valeur 0,160 alors que celui de la solution non dialysée atteignait 0,434. Il y a donc bien ralentissement de la résinification par suite de l'élimination de l'acide et aussi d'une partie de la résorcine et du formol non encore entrés en réaction. Toutefois la suspension obtenue même après la dialyse n'est pas stable et dépose

rapidement. La méthode essayée ne nous a donc pas permis d'obtenir la solution colloïdale de résine qui faisait l'objet de nos recherches.

En séparant par décantation la résine aussitôt après qu'elle s'est formée en quantité suffisante, on obtient des flocons blancs qui se dissolvent assez facilement dans l'alcool absolu. Si on laisse la résine au contact des réactifs qui lui ont donné naissance, elle se colore peu à peu en rose en même temps qu'elle perd progressivement sa solubilité dans l'alcool. On observe ainsi une évolution assez comparable à celle qu'éprouvent les résines phénoliques servant à l'obtention de la bakélite, au cours de laquelle on parvient à isoler des produits de moins en moins solubles désignés industriellement par les lettres A, B, C. Pour pouvoir obtenir une solution alcoolique concentrée de la résine de résorcine, il fallait donc isoler celle-ci de ses réactifs aussitôt après sa formation. Nous y sommes parvenu à l'aide du mode opératoire suivant :

Ayant fait dissoudre 50 g. de résorcine dans 50 g. de solution commerciale de formol, nous avons étendu le mélange ainsi obtenu avec de l'eau distillée jusqu'à obtenir un volume de 400 cm³, et ajouté à cette solution 800 cm³ d'une solution de ClH N/2. Au bout de deux heures environ, le mélange prend une teinte blanchâtre de plus en plus opaque, par suite de la résinification ; on favorise la formation de gros flocons en agitant à la main le flacon contenant les réactifs ; après un repos de quelques minutes on voit la résine s'accumuler dans le fond du vase ; on la sépare rapidement du liquide au sein duquel elle s'est formée par une décantation suivie d'une filtration. Le floculat est soumis à des lavages répétés à l'eau distillée de manière à éliminer toute trace de résorcine, de formol et d'acide chlorhydrique dont la présence pourrait faciliter l'évolution de la résine recueillie : on les arrête lorsque les eaux de lavage filtrant ne donnent plus aucun trouble avec une solution de nitrate d'argent ¹.

1. L'influence des constituants du mélange sur la solubilité de la résine dans l'alcool a été étudiée de la façon suivante : après lavage, une petite quantité du floculat a été répartie entre 4 tubes : 1, 2, 3, 4, contenant, le premier de l'eau distillée, le deuxième une solution de résorcine à 2 %, le troisième une dilution à 2 % de la solution commerciale de formol et le quatrième une solution de ClH N/2. Au bout de 15 jours, les floculats des tubes 1 et 2 avaient conservé leur solubilité dans l'alcool ; celui du tube 3 était devenu totalement insoluble, et la résine du tube 4 donnait naissance à des flocons gélatineux restant facilement en suspension dans l'alcool. Il semble donc que le formol ait une action prépondérante dans la transformation de résine soluble en résine insoluble.

Le liquide séparé par décantation, qui contient encore une partie des produits mis en réaction, se trouble à nouveau en donnant naissance, par agitation énergique, à des flocons de résine qui, lorsqu'ils sont suffisamment abondants, sont isolés du milieu liquide au sein duquel ils se sont formés et, après lavage, sont réunis à ceux déjà retenus par la première filtration.

Le contenu des filtres est alors dissous dans 200 cm³ d'alcool à 95°. On obtient ainsi une solution de teinte jaunâtre, assez visqueuse et légèrement trouble, qui se clarifie rapidement par sédimentation ou mieux par centrifugation : le dépôt qu'elle laisse a l'aspect gélatineux et provient vraisemblablement du gonflement dans l'alcool d'une petite quantité de résine ayant déjà dépassé le stade initial A et atteint le stade B dans lequel le produit a perdu sa solubilité dans l'alcool et conserve encore la propriété de se gonfler à son contact. C'est cette évolution de la résine vers un état insoluble qui nous a amené à séparer aussi rapidement que possible le flocculat de la solution.

La solution alcoolique de résine reste jaune à condition de la conserver à l'abri de l'air et de la lumière, sinon elle brunit. Sa viscosité reste alors invariable ainsi que nous nous en sommes assuré par des mesures faites au viscosimètre d'Ostwald. Sa concentration a été déterminée par évaporation d'un échantillon de solution à l'étuve de 35° : elle était de 48 g. 93 d'extrait sec par litre.

En diluant dans un grand excès d'eau distillée la solution alcoolique obtenue, nous avons préparé une solution colloïdale de résine. Dans un flacon contenant environ 800 cm³ d'eau distillée, nous versions goutte à goutte 12 cm³ de la solution de résine en agitant continuellement le mélange : une dialyse de 3 jours permettait d'éliminer la majeure partie de l'alcool. Le contenu du dialyseur était alors recueilli et son volume complété à 1 litre. On obtenait ainsi une suspension aqueuse de résine de concentration égale à 0 g. 587 par litre.

Cette suspension a nettement l'aspect colloïdal : en particulier elle diffuse une forte proportion de lumière, elle floccule sous l'influence d'électrolytes, évolue d'une manière spontanée et permet d'observer le phénomène d'électrophorèse ¹.

1. Signalons, en particulier, que sa couleur d'abord blanche vire peu à peu vers l'orangé et qu'il se produit un léger dépôt.

Nous allons indiquer brièvement quelques résultats révélés par l'étude des principales propriétés de la suspension aqueuse de résine.

7. — Méthode d'étude de la floculation

Nous avons suivi la floculation de la suspension de résine sous l'influence d'électrolytes, en étudiant l'accroissement de l'opacité de la solution pour une radiation déterminée au moyen du spectrophotomètre de Féry, suivant une méthode indiquée par A. Boutaric ¹, ce qui nous a permis pour un électrolyte et une concentration donnés de déterminer la durée T de la floculation. Puis nous avons recherché la stabilité de la solution par rapport à chaque électrolyte en définissant cette stabilité d'après une méthode proposée par A. Boutaric ², par la concentration limite de ces électrolytes, qui, dans le mélange à volumes égaux de la solution colloïdale et de la solution électrolytique, correspond à une floculation infiniment lente (voir p. 15).

En suivant au spectrophotomètre de Féry, toujours pour une radiation de longueur d'onde $\lambda = 490\text{m}\mu$, la variation du coefficient d'absorption en fonction du temps, on détermine la durée de floculation correspondant à des concentrations de plus en plus faibles de l'électrolyte dans les mélanges floculants. La courbe représentant la durée de floculation en fonction de la concentration électrolytique dans les mélanges, d'allure hyperbolique, présente une asymptote parallèle à l'axe des ordonnées, dont l'abscisse α fait connaître la concentration électrolytique qui correspond à une durée de floculation infinie. La détermination de α peut se faire sans construire toute la courbe point par point ; l'équation $c = \alpha e^{m/T}$ représente assez bien la courbe $c = f(T)$ au voisinage de l'asymptote $c = \alpha$.

En prenant les logarithmes, on obtient :

$$\log c = \log \alpha + \frac{m}{T} \log e$$

ou en posant $m \log e = p$

$$\log c = \log \alpha + p/T$$

1. A. BOUTARIC, *Contribution à l'étude des floculations des suspensions de résine mastic. Journal de chimie-physique*, t. 23, 1926, p. 851.

2. A. BOUTARIC, *Sur la stabilité des solutions colloïdales vis-à-vis des électrolytes. Bulletin de la Société chimique de France*, 1927, p. 146.

En portant $1/T$ en abscisses et $\log c$ en ordonnées, les points se placent sensiblement sur une droite dont l'ordonnée à l'origine fait connaître $\log \alpha$ d'où l'on déduit α .

8. — Evolution de la solution colloïdale de résine

L'étude de la floculation de la solution colloïdale de résine par les électrolytes nous a révélé que la suspension éprouve aussitôt après sa préparation une évolution modifiant nettement les conditions de la floculation. Le tableau VI donne la durée T de la floculation de la solution colloïdale par ClK , Cl^3Al pour diverses concentrations dans le mélange floculant, les mesures étant faites à divers temps θ après la préparation de la solution colloïdale ; c désigne la concentration de l'électrolyte dans le mélange floculant.

TABLEAU VI

Cl K $c = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ N}$		Cl ³ Al $c = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ N}$	
θ	T	θ	T
1 j.	15 min.	1 j.	30 min.
6	80	6	50
14	∞	14	50
		28	48
		41	48

Ainsi la solution colloïdale éprouve aussitôt après sa préparation une évolution se traduisant par une variation des conditions de sa floculation sous l'influence des électrolytes ; cette évolution, d'abord très rapide s'effectue ensuite plus lentement et peut être considérée comme négligeable au bout d'environ 10 à 15 jours ; la solution apparaissant comme suffisamment stable pour permettre des mesures comparatives. C'est ce que montrent nettement les nombres rapportés dans le tableau VI. Ainsi la concentration en ClK , qui, un jour après la préparation de la solution colloïdale, déterminait une floculation en 15 minutes, ne produisait aucune floculation au bout de 14 jours. Une expérience recommencée à cette date avec une concentration plus forte ($c = 2,25 \cdot 10^{-2} \text{ N}$) fournissait une floculation au bout de 32 minutes ; 15 jours plus tard, la durée de floculation restait toujours semblable (33 minutes).

9. — *Stabilité de la solution colloïdale par rapport à divers électrolytes*

1. *Sels.* — Le tableau VII donne pour ClK , ClNH^4 , Cl^2Ba , Cl^3Al la durée T de la floculation pour diverses concentrations c du sel dans le mélange floculant. Par application de la méthode dont le principe a été indiqué antérieurement (voir § 7), nous avons calculé la concentration α pour laquelle la floculation se produit en un temps infini, concentration qui sépare la région de floculation de la région de non floculation.

TABLEAU VII

Cl K		Cl NH^4		$\text{Cl}^2 \text{Ba}$		$\text{Cl}^3 \text{Al}$	
c	T	c	T	c	T	c	T
$2,25 \cdot 10^{-2} \text{ N}$	33 ^m	$1,7 \cdot 10^{-2} \text{ N}$	20 ^m	$1,875 \cdot 10^{-3} \text{ N}$	20 ^m	$2,75 \cdot 10^{-4} \text{ N}$	40 ^m
$2,125 \cdot 10^{-2} \text{ N}$	48	$1,625 \cdot 10^{-2} \text{ N}$	38	$1,8 \cdot 10^{-3} \text{ N}$	30	$2,5 \cdot 10^{-4} \text{ N}$	50
$2,08 \cdot 10^{-2} \text{ N}$	62	$1,6 \cdot 10^{-2} \text{ N}$	50	$1,75 \cdot 10^{-3} \text{ N}$	45	$2,25 \cdot 10^{-4} \text{ N}$	65
$\alpha = 19,2 \cdot 10^{-3} \text{ N}$		$\alpha = 15,4 \cdot 10^{-3} \text{ N}$		$\alpha = 1,655 \cdot 10^{-3} \text{ N}$		$\alpha = 0,164 \cdot 10^{-3} \text{ N}$	

Les valeurs de α diminuent à mesure que croît la valence du cation, ce qui montre que le cation est l'ion actif à l'égard de la floculation de la résine, d'où l'on peut conclure que les granules colloïdaux sont électrisés négativement.

C'est ce que nous avons constaté directement par électrophorèse : la solution est disposée dans un tube en U dont les branches latérales sont munies de robinets ayant même niveau dans les deux branches. Après avoir rempli le tube avec la solution colloïdale jusqu'à la hauteur des deux robinets, nous avons versé au-dessus de ceux-ci, dans les deux branches, un égal volume du liquide intermicellaire séparé par ultrafiltration sur collodion ; ayant disposé dans les deux branches, deux lames de platine en relation avec les pôles d'une batterie de 60 volts, nous avons constaté, après avoir ouvert les deux robinets, que les granules se déplacent vers l'anode et sont par suite électro-négatifs.

2. *Acides.* — Pour un certain nombre d'acides, nous avons déterminé la durée T de floculation relative à diverses concentrations c et déduit de ces mesures la concentration α relative à une floculation de durée infinie. La détermination par la méthode de l'électrode à quinhedrone du coefficient P_H relatif à chacun des mélanges de

solution colloïdale et d'acide dont on a suivi la floculation fait connaître la valeur de ce coefficient correspondant à la concentration α . Le nombre ainsi obtenu représente la valeur limite de la concentration en ions H^+ , qui sépare, pour l'acide envisagé, la zone de floculation de la zone de non floculation. Les résultats sont donnés dans le tableau VIII.

TABLEAU VIII

Cl H		SO ⁴ H ²		CH ³ CO ² H		AC. TARTRIQUE	
c	T	c	T	c	T	c	T
0,75. 10 ⁻⁴ N	55 ^m	0,87. 10 ⁻³ N	30 ^m	3,43. 10 ⁻² N	50 ^m	3. 10 ⁻³ N	45 ^m
0,68. 10 ⁻⁴ N	80	0,81. 10 ⁻³ N	45	3,12. 10 ⁻² N	65	2,87. 10 ⁻³ N	50
0,65. 10 ⁻⁴ N	90	0,75. 10 ⁻³ N	60	2,81. 10 ⁻² N	75	2,5. 10 ⁻³ N	100
0,62. 10 ⁻⁴ N	110	0,68. 10 ⁻³ N	80	2,50. 10 ⁻² N	95		
$\alpha=0,47.10^{-4}N$		$\alpha=0,54.10^{-3}N$		$\alpha=1,32.10^{-3}N$		$\alpha=2,13.10^{-3}N$	
P _H lim = 3,51		P _H lim = 3,38		P _H lim = 3,21		P _H lim = 3,25	

AC. OXALIQUE		AC. CITRIQUE		AC. LACTIQUE	
c	T	c	T	c	T
1,87. 10 ⁻⁴ N	40 ^m	5. 10 ⁻³ N	65 ^m	3,5. 10 ⁻³ N	90 ^m
1,75. 10 ⁻⁴ N	65	4,75. 10 ⁻³ N	85	3,12. 10 ⁻³ N	110
1,62. 10 ⁻⁴ N	80	4,5. 10 ⁻³ N	110	2,95. 10 ⁻³ N	140
1,50. 10 ⁻⁴ N	110	4,25. 10 ⁻³ N	160	2,77. 10 ⁻³ N	170
$\alpha=1,23.10^{-4}N$		$\alpha=3,63.10^{-3}N$		$\alpha=2,29.10^{-3}N$	
P _H lim = 3,17		P _H lim = 3,33		P _H lim = 3,23	

Il est intéressant de comparer pour divers acides les valeurs des concentrations limites α et celles des coefficients limites P_H relatives à la floculation de la solution colloïdale de résine. Le tableau IX nous donne ces valeurs.

L'acide borique dont la solution saturée a un coefficient P_H voisin de 4,2 ne détermine aucune floculation.

Les résultats précédents montrent que le radical de l'acide ne joue qu'un rôle secondaire dans la floculation : alors que les concentrations limites relatives à une floculation de durée infinie varient dans le rapport de 1 à 300 environ, l'exposant P_H de la concentration en ions H^+ varie seulement de 3,17 à 3,51 ce qui correspond à des concentrations en ions H variant de 1 à 2,2. On peut

en déduire que dans la floculation de la solution colloïdale de résine par les acides, l'ion H^+ joue un rôle prépondérant et presque exclusif

TABLEAU IX

NATURE DE L'ACIDE	α lim	PH lim
Cl H	$4,7.10^{-5}N$	3,51
SO ⁴ H ²	$54.10^{-5}N$	3,38
Acide citrique	$363.10^{-5}N$	3,33
Acide tartrique	$213.10^{-5}N$	3,25
Acide lactique	$229.10^{-5}N$	3,23
Acide acétique	$1320.10^{-5}N$	3,21
Acide oxalique	$12,3.10^{-5}N$	3,17

10. — Influence de la dialyse sur la stabilité de la solution

La solution colloïdale préparée à partir d'une solution alcoolique de résine contient une petite quantité d'alcool dont la présence est susceptible d'exercer une certaine influence sur les propriétés de la solution colloïdale. La plus grande partie de cet alcool pouvant être éliminée par dialyse, il nous a paru intéressant de rechercher l'influence qu'exerce la durée de la dialyse sur la stabilité de la suspension par rapport aux électrolytes. Ayant préparé 4 l. 500 d'une solution colloïdale en versant goutte à goutte 60 cm³ d'une solution de résine à 48 g. 96 par litre dans la quantité d'eau distillée nécessaire, nous avons divisé ce volume de solution colloïdale en cinq lots de 900 cm³ chacun. L'un des lots A n'a subi aucune dialyse ; les quatre autres B, C, D, E, ont été mis à dialyser dans des dialyseurs identiques (membrane de cellophane) dans les conditions suivantes : B dialysé 1 jour sans que l'eau du dialyseur ait été renouvelée ; C dialysé 3 jours, l'eau du dialyseur ayant été renouvelée après 1 jour de dialyse ; D dialysé pendant 6 jours, l'eau du dialyseur ayant été renouvelée au bout de 1 et de 3 jours de dialyse ; E dialysé 10 jours, l'eau du dialyseur ayant été renouvelée au bout de 1, de 3 et de 6 jours de dialyse. Tous les échantillons ont été ensuite complétés à 1 litre. Nous avons ainsi obtenu cinq solutions colloïdales ayant subi des dialyses de 0, 1, 3, 6 et 10 jours. Après les avoir laissé reposer pendant 8 jours, afin de leur permettre d'atteindre leur phase de stabilité, nous avons étudié leur floculation par deux électrolytes : ClK et Cl³Al ; nous

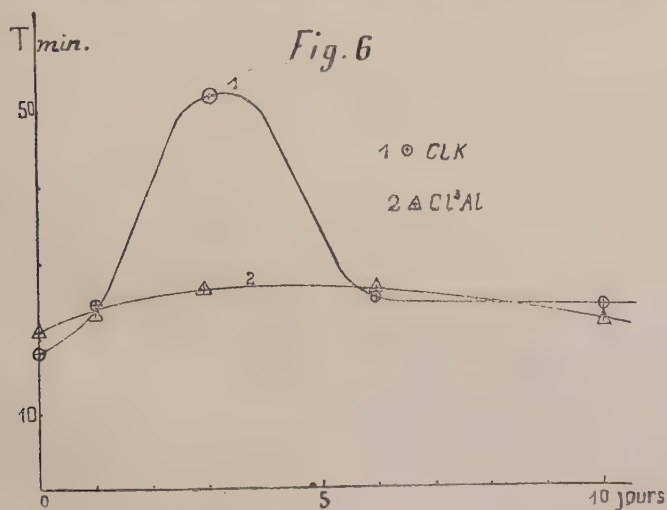
avons également déterminé leur indice de réfraction au moyen du réfractomètre interférentiel. Le tableau X donne, pour chacun des échantillons, en fonction du temps θ de dialyse : 1° la division δ du compensateur de l'interféromètre ; 2° les durées T et T' de floculation se produisant par mélange à volumes égaux de la solution colloïdale et d'une solution de ClK et de Cl^3Al , les concentrations de ces sels dans le mélange étant respectivement :

$$2,00.10^{-2}\text{N et } 2,25.10^{-4}\text{N}$$

TABLEAU X

θ	DÉSIGNATION du SOL	δ	T (Cl K)	T' (Cl^3Al)
0	A	294	18 min.	21 min.
1	B	225	23	24
3	C	139	52	26
6	D	125	25	26
10	E	96	24	22

La variation d'indice montre que la dialyse a provoqué une élimination d'alcool pendant toute sa durée, cette élimination étant particulièrement importante pendant les trois premiers jours.



Les courbes de la figure 6, qui traduisent la variation de la durée de floculation par les deux électrolytes employés en fonction de la

durée de dialyse, passent par un maximum, pour une durée de dialyse voisine de quatre jours. Ce maximum est beaucoup plus accusé sur la courbe relative à la floculation par Cl K que sur celle relative à Cl^3Al , ce qui traduit l'influence considérable que peut exercer la présence d'impuretés sur la floculation de la solution colloïdale par les cations monovalents. De toute façon la présence d'alcool dans la solution colloïdale exerce une influence sur la floculation : c'est pourquoi dans toutes les expériences qui devaient fournir des résultats destinés à être comparés entre eux, nous avons pris la précaution d'opérer toujours sur une même suspension.

11. — *Etude des effets de protection*

A. Boutaric a signalé autrefois ¹ que l'addition à une solution colloïdale d'un électrolyte en quantité insuffisante pour en provoquer la floculation peut ensuite protéger la solution colloïdale contre l'action floculante de doses plus fortes du même électrolyte. Nous avons pu constater ce phénomène dans la floculation par Cl Li de la solution colloïdale précédente.

Nous avons d'abord recherché, par la méthode précédemment indiquée (§ 7), la concentration de Cl Li qui, dans le mélange à volumes égaux de la solution colloïdale initiale A et de la solution électrolytique, correspond à une floculation de durée infinie : cette concentration α fut trouvée égale à $0,50 \cdot 10^{-2}\text{N}$.

Nous avons alors, par mélange à volumes égaux de l'hydrosol A et d'une solution convenable de Cl Li , préparé 5 hydrosols B où Cl Li existe sous des concentrations inférieures à α ; nous avons obtenu les 5 hydrosols suivants :

B_1 par mélange de 200 cm^3 d'hydrosol A et de 200 cm^3 d'eau distillée.					
B_2	—	—	—	—	d'une solution de Cl Li N /1000
B_3	—	—	—	—	N /800
B_4	—	—	—	—	N /400
B_5	—	—	—	—	N /200

Les concentrations de ces cinq solutions en Li Cl étaient respectivement égales à 0, $0,1\alpha$, $0,125\alpha$, $0,250\alpha$, $0,500\alpha$. Quatre jours

1. A. BOUTARIC et M^{lle} PERREAU, C.-R., t. 179, 1924, p. 46 ; t. 180, 1925, p. 1.337.

après leur préparation, nous avons suivi leur floculation par mélange à volumes égaux avec une solution de Cl Li de concentration 0,06 N.

Le tableau XI donne les durées T de floculation en fonction de la concentration initiale s en Cl Li, réalisée dans les hydrosols B avant addition de la solution électrolytique floculante.

TABLEAU XI

s	0α	$0,1\alpha$	$0,125\alpha$	$0,250\alpha$	$0,500\alpha$
T	7 min.	8 min.	13 min.	18 min.	8 min.

Ainsi, en ajoutant préalablement Cl Li à la solution colloïdale, on augmente tout d'abord la durée de floculation déterminée par une même dose ultérieure de Cl Li et par suite la stabilité vis-à-vis de ce sel ; cette stabilité passant par un optimum lorsque la concentration initiale de Cl Li dans le sol correspond environ à $0,25\alpha$. Cet effet de protection varie d'ailleurs avec le temps ainsi que nous l'avons vérifié sur de nouveaux mélanges faits avec des concentrations en Cl Li les plus favorables, et sur un mélange témoin.

A cet effet, 3 hydrosols B_1 , B_2 , B_3 , dont les concentrations en Cl Li étaient respectivement 0, $0,125\alpha$ et $0,2\alpha$, ont été préparés et leur floculation étudiée en fonction du temps θ écoulé depuis l'addition du sol protecteur ; cette floculation était provoquée par l'addition d'une solution de Cl Li de concentration 0,1 N.

Le tableau XII donne en fonction du temps θ écoulé depuis l'addition du sol protecteur, les durées T_1 , T_2 , T_3 de floculation relatives aux hydrosols B_1 , B_2 , B_3 .

TABLEAU XII

θ	T_1	T_2	T_3
1 j.	9 min.	16 min.	19 min.
4	9	22	28
7	9	23	27
11	10	23	28
15	9	24	30
24	9	20	25
35	9	17	18

L'effet protecteur exercé par l'addition préalable de Cl Li va d'abord en s'accroissant avec le temps qui s'est écoulé à partir

de l'addition du sol protecteur, passe par un optimum au bout de 4 jours environ, puis s'atténue très lentement et finit par disparaître.

12. — *Conclusion*

Sur la suspension obtenue par dilution dans l'eau de la solution alcoolique de résine, nous avons pu retrouver les principales propriétés générales des solutions colloïdales : floculation par les électrolytes, électrophorèse, évolution en fonction du temps, effets de protection. Les solutions se conservent pendant plusieurs années sans perdre l'état colloïdal mais l'évolution dont elles sont le siège, qui se traduit par des modifications de leur stabilité à l'égard des électrolytes, entraîne également des modifications dans leur aspect général, les solutions colloïdales paraissant devenir de plus en plus transparentes, sans cesser de présenter toutefois l'effet Tyndall, en même temps que leur teinte vire de plus en plus vers l'orangé.

DEUXIÈME PARTIE

Etude de la résinification dans les solutions concentrées

CHAPITRE PREMIER

Préparation et aspect des différents types de résine

13. — On peut obtenir la résine résorcine formol en partant de solutions concentrées de résorcine dans le formol. Après divers tâtonnements nous nous sommes arrêté au mode opératoire suivant : la résorcine était mélangée à une masse égale de solution commerciale de formol, soit en l'absence de tout catalyseur, soit en présence d'un acide fort, soit en présence d'une base forte, ce qui fournit trois types différents de résine. Dans tous les cas, la réaction se fait au début avec un dégagement de chaleur appréciable, capable par l'élévation de température qu'il produit d'accélérer la résinification ; il en résulte, à partir d'un certain moment, un rapide échauffement de la solution qui entre bientôt en ébullition en même temps qu'elle se solidifie pour donner une masse spongieuse. Pour obtenir une résinification plus régulière, donnant naissance à des produits homogènes, il suffit d'éviter toute élévation notable de température au moment du mélange des constituants en plongeant dans un bain d'eau froide le récipient où se fait l'expérience. En l'absence de tout catalyseur, la solution devient d'abord plus visqueuse, puis, après un temps variable avec la température, mais en général de quelques jours, elle se trouble par formation de grains de résine, prend une consistance pâteuse, de couleur grisâtre, et se solidifie en donnant une résine d'aspect granuleux, peu compacte et peu résistante.

L'addition d'un catalyseur acide au mélange initial (Cl H N/10 par exemple) augmente la vitesse de résinification ; la solution

se trouble rapidement et au bout de quelques heures donne naissance à une résine opaque, compacte, de teinte rose à grain fin.

En présence d'un catalyseur alcalin (solution de NaOH par exemple) on obtient une résine brune transparente, de structure vitreuse lorsqu'on opère à la température du laboratoire. Si la résinification se produit à basse température (0 à 5°) il y a formation de grains qui sédimentent, et le liquide surnageant finit par prendre en gelée ; placée ensuite dans une étuve à 80°, la résine devient rapidement transparente et conserve le même aspect après refroidissement.

Nous nous sommes proposé de suivre la formation de ces différents types de résine en étudiant au cours de la résinification la variation d'un certain nombre de leurs propriétés physiques.

CHAPITRE II

Étude de la résinification par des mesures d'indice de réfraction

14. — Méthode utilisée

La mesure de l'indice de réfraction du mélange en cours de résinification peut être faite directement à l'aide du réfractomètre d'Abbe ou du réfractomètre de Féry éclairés en lumière sodée lorsque le mélange reste transparent : il en est ainsi lorsque la résinification s'effectue en présence d'un catalyseur alcalin. Dans les autres cas, la formation de grains opaques de résine s'oppose rapidement à toute mesure directe.

Nous avons songé à tourner la difficulté en déduisant l'indice de réfraction de la résine de mesures faites sur une solution de résine dans l'alcool absolu.

Si nous désignons par m la masse de résine d'indice n et de densité d , dissoute dans une masse m' d'alcool d'indice n' et de densité d' , par M la masse de la solution obtenue, par N son indice et par D sa densité, la loi des réfractions, celle des pouvoirs réfringents et la loi de Lorenz donnent respectivement les relations suivantes :

$$(1) \quad \frac{M}{D} (N-1) = \frac{m}{d} (n-1) + \frac{m'}{d'} (n'-1)$$

$$(2) \quad \frac{M}{D} (N^2-1) = \frac{m}{d} (n^2-1) + \frac{m'}{d'} (n'^2-1)$$

$$(3) \quad \frac{M}{D} \frac{N^2-1}{N^2+2} = \frac{m}{d} \frac{n^2-1}{n^2+2} + \frac{m'}{d'} \frac{n'^2-1}{n'^2+2}$$

Elles nous permettent de tirer la valeur de n si les autres grandeurs ont été déterminées expérimentalement.

Avant d'utiliser ces relations, nous nous sommes proposé de rechercher l'approximation avec laquelle elles nous permettaient de déduire la valeur de l'indice de la résine dans les conditions expérimentales où nous nous étions placé, en comparant la valeur obtenue par le calcul à celle que nous donnait une lecture directe faite au réfractomètre sur la résine en évolution tant qu'elle restait transparente et fluide. Cette comparaison a notamment pu être faite au cours de la résinification du mélange résorcine-formol en présence de soude.

15. — Résinification en présence de catalyseur alcalin

Le mélange obtenu par dissolution de 100 grammes de résorcine dans 100 grammes de solution commerciale de formol en présence de 100 cm³ de solution de soude 2 N, a été divisé en trois parts : l'une, servant au remplissage d'un picnomètre destiné à la mesure de la densité au cours de la résinification, l'autre destinée à la préparation de solutions alcooliques, la dernière réservée à la mesure directe de l'indice. Le tout a été maintenu à la température de 26° et toutes les mesures ont été effectuées à cette température. Les mesures d'indice ont été faites au moyen du réfractomètre de Féry éclairé en lumière sodée.

Les solutions alcooliques ont été préparées de la façon suivante : 20 cm³ de résine, prélevés à l'aide d'une pipette, étaient introduits dans un ballon jaugé de 50 cm³, préalablement taré, dont l'augmentation de masse donnait la masse de résine utilisée. Le volume était ensuite complété à 50 cm³ avec de l'alcool absolu, d'indice égal à 1,3590 et dont la densité à 26° était de 0,786. La nouvelle augmentation de masse du ballon donnait la masse de l'alcool utilisé. La densité de la solution était mesurée à 26° par la méthode du flacon.

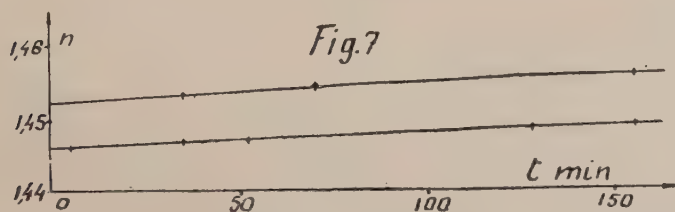
Au cours de la résinification, suivie pendant 2 h. 35^m, trois prélèvements ont été effectués, respectivement 35 minutes, 1 h. 10^m et 2 h. 10^m après le mélange des produits. Le tableau XII donne en fonction du temps t écoulé depuis le début du phénomène, les valeurs n_{obs} de l'indice de la résine, observé directement, et n_{calc}

de l'indice, calculé par application des formules, qui donnent d'ailleurs toutes trois à 1/1000 près le même résultat.

TABEAU XII

<i>t</i> min.	5	35	52	70	100	128	155
<i>n</i> obs	1,446	1,4463	1,4465	1,4467	1,4472	1,4480	1,4482
<i>n</i> calc		1,453		1,454			1,455

On constate que l'indice calculé est supérieur de 0,007 environ à l'indice observé. Cet écart, relativement notable, ne semble pas provenir d'une erreur introduite par la contraction qui accompagne le mélange d'eau et d'alcool : appliquées à un tel mélange, les formules se vérifient pour les concentrations réalisées dans l'expérience. L'écart pourrait tenir à ce que la mesure directe de l'indice porte sur une solution colloïdale contenant des micelles qui n'ont qu'une faible influence sur la valeur de cet indice, tandis que l'indice calculé par application des formules provient de mesures effectuées sur une solution alcoolique de résine dans laquelle les micelles ont été dissoutes par l'alcool. L'indice calculé serait donc plus près de la valeur moyenne de l'indice de la résine que l'indice observé directement, et dans la suite nous adopterons cette méthode pour suivre l'indice au cours de la résinification.



Dans la résinification faite en présence de catalyseur alcalin, l'indice croît d'abord linéairement comme le montre la figure 7, pour tendre vers une limite représentée par la valeur de l'indice de la résine solide, déterminée par mesure directe au réfractomètre d'Abbe et trouvée égale à 1,457.

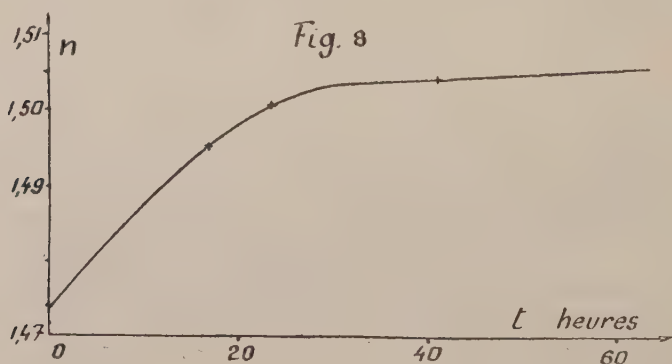
16. — Résinification sans catalyseur

La méthode précédente a été appliquée pour suivre la résinification d'un mélange à poids égaux de résorcine et de formol maintenu à la température de 26°, en l'absence de tout catalyseur. Les indices, déduits de mesures faites sur les solutions alcooliques, sont indiqués dans le tableau XIII qui donne, en heures, le temps t écoulé depuis le mélange des réactifs jusqu'au moment de la préparation des solutions.

TABLEAU XIII

t	0 ^h	17 ^h	24 ^h	41 ^h
n	1,474	1,495	1,501	1,504

La courbe de la figure 8, qui représente les variations de l'indice en fonction de la durée de la résinification, a la même allure que celle relative à la résinification faite en présence de catalyseur alcalin ; elle montre que l'indice tend vers une limite qui doit correspondre à celui de la résine solide sur laquelle des mesures directes ne peuvent être effectuées à cause de l'opacité du produit.



17. — Résinification en présence de catalyseur acide

Le mélange a été réalisé dans les proportions suivantes :

résorcine : 50 g.

formol commercial : 50 g.

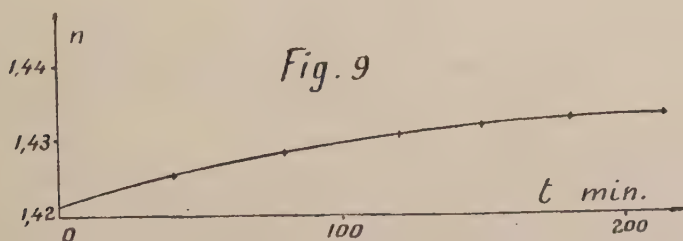
solution de Cl H N/10 : 50 cm³

La résinification a été effectuée à la température de la glace fondante ; nous l'avons suivie pendant 3 h. 30^m environ, en effectuant sept prélèvements destinés à l'obtention de solutions alcooliques. Mais dans ce cas, la dissolution de la résine dans l'alcool est accompagnée de réactions chimiques entre l'alcool éthylique, l'aldéhyde formique et l'acide chlorhydrique ; il se forme un éther oxyde monochloré d'après l'équation chimique :



Cette action se produit même à froid, mais assez lentement ; nous avons donc mesuré l'indice des solutions alcooliques sitôt après leur préparation afin de diminuer les erreurs dues à cette réaction.

Le tableau XIV donne en fonction du temps t écoulé depuis la préparation du mélange les valeurs n de l'indice déduit des formules.



La courbe 9 qui traduit les variations de l'indice en fonction du temps écoulé depuis le début de la résinification a la même allure que celles relatives aux résinifications effectuées en présence de catalyseur alcalin et sans catalyseur.

TABLEAU XIV

t min.	5	40	80	120	150	180	215
n	1,422	1,425	1,428	1,430	1,431	1,432	1,433

CHAPITRE III

Etude de la résinification par des mesures de densité

La résinification du mélange résorcine formol s'accompagne d'une contraction très facile à constater lorsqu'on la produit dans un tube de verre. Nous avons pu suivre la marche de la résinification, tout au moins à ses débuts, par des mesures de densité effectuées au picnomètre.

18. — *Résinification en l'absence de catalyseur*

Lorsque la résinification se fait sans catalyseur, la contraction est très forte, et pour la suivre nous avons dû construire un picnomètre dont le tube avait une section supérieure à celle des modèles courants, et dont le calibrage nous a donné les résultats suivants :

volume du réservoir jusqu'au 0 de la graduation (à 0°) 25 cm³ 287

volume d'un intervalle de la graduation (à 0°) 1/30 cm³.

Le picnomètre ayant été rempli jusqu'à la division 30 par la résine ($m = 30$ g. 926), fut abandonné dans une chambre froide à une température constamment voisine de 1° ; il suffit de suivre les variations de volume du liquide dans le picnomètre par la lecture du niveau dans la tige de l'appareil pour avoir les variations correspondantes de densité.

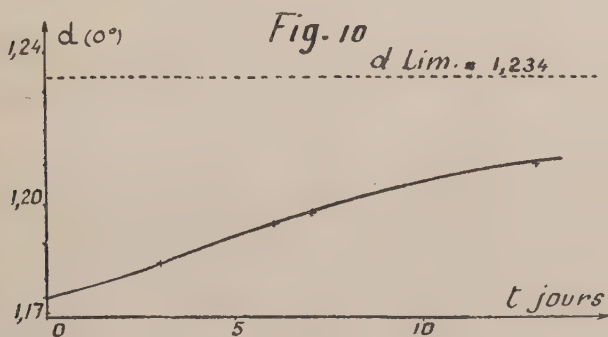
Le tableau XV donne en fonction du temps t , écoulé depuis le mélange des réactifs, les niveaux x du liquide dans le picnomètre et les densités d correspondantes.

TABLEAU XV

t	x	d
0 j.	30	1,176
3	25	1,184
6	18,5	1,195
7	17	1,197
13	8	1,210

La résine devenue pâteuse au bout de 15 jours environ s'est peu à peu solidifiée, et sa densité, mesurée par la méthode du flacon, a été, au bout de 31 jours de résinification : 1,234.

La courbe (fig. 10) traduisant ces variations de densité montre que la densité croît à peu près linéairement au début du phénomène pour tendre ensuite vers une valeur limite que représente la densité de la résine solide.



19. — Résinification en présence d'un catalyseur acide

L'étude a été faite avec le même picnomètre, mais à la température de 26° ; à cette température, le volume du réservoir jusqu'au 0 de la graduation est de 25 cm^3 303 et le volume d'un intervalle de la graduation reste sensiblement égal à $1/30 \text{ cm}^3$.

Le mélange utilisé avait la composition suivante :

résorcine : 20 g.

solution commerciale de formol : 20 g.

solution de $\text{Cl H N}/10$: 20 cm^3 .

Aussitôt après le mélange des produits entrant en réaction, le

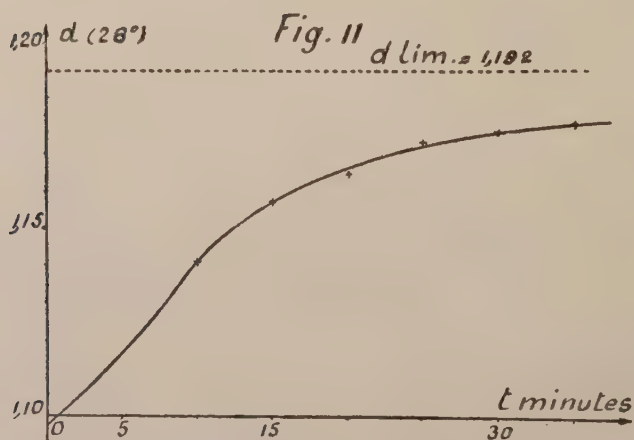
picnomètre a été rempli d'une masse de résine égale à 30 g. 018 et après un séjour de 10 minutes dans le thermostat, permettant au mélange d'en prendre la température, le niveau du liquide atteignait la division 30 de la graduation.

Le tableau XVI donne, en fonction du temps t écoulé depuis le mélange des réactifs, les valeurs x des lectures faites sur l'appareil et les densités d correspondantes à 26°.

TABLEAU XVI

t	x	d
10 min.	30	1,141
15	19	1,157
20	14	1,164
25	9	1,172
30	7	1,175
35	5,5	1,177

La densité de la résine mesurée au sein de l'eau après solidification par la méthode du flacon était égale à 1,192.



Là aussi, la densité croît à peu près linéairement au début (fig. 11) pour tendre vers une valeur limite qui est la densité du solide.

20. — *Résinification en présence d'un catalyseur alcalin*

On partait d'un mélange ayant la composition suivante :

résorcine : 30 g.

solution commerciale de formol : 30 g.

solution de soude 2N : 30 cm³.

La résinification a été opérée à 26°, dans un picnomètre répondant au calibrage suivant :

volume du réservoir jusqu'au 0 (à 26°) : 29 cm³ 800

volume d'un intervalle de la graduation (à 26°) : 0 cm³ 0048.

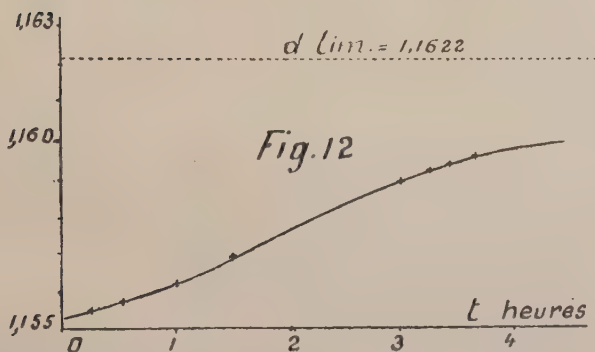
La tige portait une graduation de -20 à +20 avec 0 médian.

Aussitôt après mélange des produits entrant en réaction le picnomètre a été rempli jusqu'à la division +20 : $m = 34$ g. 544.

Le tableau XVII donne, en fonction du temps t écoulé depuis le mélange des réactifs, les valeurs x des lectures faites sur l'appareil et les densités correspondantes d à 26°.

TABEAU XVII

t	x	d
0 ^h 15 min.	20	1,1555
0 ^h 30	19	1,1557
1 ^h	16	1,1562
1 ^h 30	12	1,1569
3 ^h	2,5	1,1588
3 ^h 15	0	1,1592
3 ^h 25	-1	1,1594
3 ^h 40	-2	1,1596



La densité de la résine, mesurée au sein de l'eau par la méthode du flacon, aussitôt après solidification était égale à 1,1622. Nous constatons encore que la densité, après avoir crû à peu près linéairement, tend vers une limite qui correspond à la densité de la résine solide (fig. 12).

CHAPITRE IV

Etude de la résinification par des mesures de viscosité

21. — Pour suivre les variations de la viscosité du mélange nous avons employé la méthode d'écoulement en utilisant le viscosimètre d'Ostwald. La formule donnant la viscosité η du liquide étudié est : $\eta = k d \theta$, d étant la densité de ce liquide à la température de l'expérience, θ la durée d'écoulement et k une constante dépendant de l'appareil. Nous avons mesuré η par rapport à l'eau à 26° 1.

Nous avons dû limiter notre étude à celle de la résinification en présence d'un catalyseur alcalin, les autres modes de résinification s'accompagnant de la formation de grains susceptibles de gêner l'écoulement du liquide dans le viscosimètre. Les mesures ont porté sur le mélange utilisé pour les mesures de densité (§ 20) les déterminations de la densité et de la viscosité ayant été menées parallèlement sur le même produit.

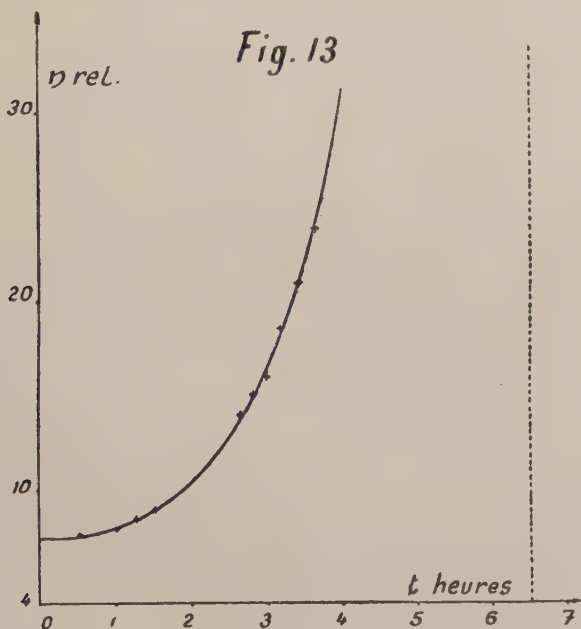
Le tableau XVIII donne, à divers temps t , comptés après le mélange des solutions, la durée θ d'écoulement, la densité d et la viscosité relative correspondante. La courbe représentant η en fonction de t (fig. 13) s'élève très rapidement et présente une asymptote parallèle à l'axe des ordonnées, dont l'abscisse fait connaître le temps T nécessaire pour que la viscosité atteigne des valeurs infiniment grandes, temps qui peut être pris comme mesure approximative de la durée de résinification.

1. Il serait aisé d'exprimer les viscosités en centipoises sachant que la viscosité de l'eau à 26° est de 0,876 centipoises.

TABLEAU XVIII

t	θ	d	η_{rel}
0 ^h 30 min.	60*6	1,1557	7,70
1 ^h	65	1,1562	7,79
1 ^h 15	69	1,1566	8,39
1 ^h 30	72,6	1,1570	8,83
2 ^h 40	111	1,1584	13,89
2 ^h 50	121	1,1586	14,90
3 ^h	131	1,1587	15,96
3 ^h 10	152	1,1592	18,52
3 ^h 20	170	1,1594	20,7
3 ^h 40	196	1,1596	23,9

Pour calculer le temps T correspondant à une viscosité infiniment grande, on peut utiliser un mode de calcul analogue à celui qui a servi à déterminer la concentration d'électrolyte provoquant une



floculation infiniment lente (§ 7). Au voisinage de l'asymptote, la courbe qui traduit les variations de η en fonction de t peut être assez bien représentée par l'équation

$$t = T e^{m/\eta}$$

En prenant les logarithmes des 2 membres de l'équation, on obtient :

$$\log t = \log T + \frac{m}{\eta} \log e$$

et en posant $m \log e = p$,

$$\log t = \log T + p/\eta$$

En portant $1/\eta$ en abscisses, $\log t$ en ordonnées, les points se placent sensiblement sur une droite dont l'ordonnée à l'origine fait connaître $\log T$ d'où l'on déduit T . Appliquée à l'étude précédente, cette formule donne pour T la valeur 6 h. 30^m, qui peut être regardée comme définissant la durée de la résinification.

CHAPITRE V

Etude de la résinification par des mesures du coefficient d'absorption lumineuse de solutions colloïdales de résine

22. — Nous avons signalé précédemment (§ 6) qu'à partir de solutions alcooliques de résine, on pouvait obtenir des solutions colloïdales susceptibles d'être caractérisées par leur coefficient d'absorption lumineuse pour une radiation déterminée ; nous nous sommes proposé d'utiliser cette propriété pour suivre la résinification d'un mélange à masse égale de résorcine et de formol, en l'absence de catalyseur, à une température assez basse (5 à 10°) en procédant de la façon suivante : après dissolution de la résorcine dans le formol, nous avons versé 50 g. de solution dans 6 flacons, 1, 2, 3, 4, 5, 6, qui ont été disposés à l'abri de la lumière dans une enceinte dont la température s'est maintenue sensiblement constante (environ 8°). Ces mélanges ont été utilisés pour obtenir une solution alcoolique de résine par addition de 40 g. d'alcool à 95°, ces additions ayant été effectuées :

aussitôt après le mélange pour le flacon	n° 1
au bout de 3 jours	— n° 2
— 6 —	— n° 3
— 7 —	— n° 4
— 10 —	— n° 5
— 13 —	— n° 6

Chacune de ces solutions a servi à préparer une solution colloïdale par addition de 5 centimètres cubes de solution alcoolique à

la quantité d'eau nécessaire pour obtenir un volume total de 1 litre.

Nous avons obtenu 6 suspensions qui ont été partagées chacune en 3 échantillons destinés à être maintenus l'un, A, à une température voisine de 1 degré dans une chambre froide, l'autre, B, à la température du laboratoire (20° environ) et le dernier, C, à la température de 35° dans une étuve électrique. Nous avons suivi l'évolution des 18 solutions colloïdales ainsi obtenues par l'étude de leur coefficient d'absorption lumineuse pour $\lambda = 490\text{m}\mu$, effectuée à travers une cuve de 5 millimètres d'épaisseur à l'aide du spectrophotomètre de Féry.

La solution alcoolique n° 1, fournie par la résorcine et le formol aussitôt après le mélange des réactifs, ne donne aucun trouble apparent dans l'eau même au bout de plusieurs mois, d'où l'on peut conclure qu'il ne s'est pas formé de résine dans les conditions envisagées, c'est-à-dire que la combinaison de résorcine et de formol ne s'effectue pas en présence d'alcool et sous la dilution aqueuse réalisée, quelle que soit la durée de l'expérience. Toutes les autres solutions alcooliques communiquent à l'eau un trouble d'autant plus net que la durée de résinification avant la préparation de la solution alcoolique a été plus longue. Le coefficient d'absorption de chacune des suspensions va en croissant avec le temps pour atteindre une limite variable avec la nature de la suspension et la température à laquelle elle a été maintenue.

C'est ce que nous permet de constater le tableau XIX qui donne à divers temps θ comptés en jours à partir de la préparation de

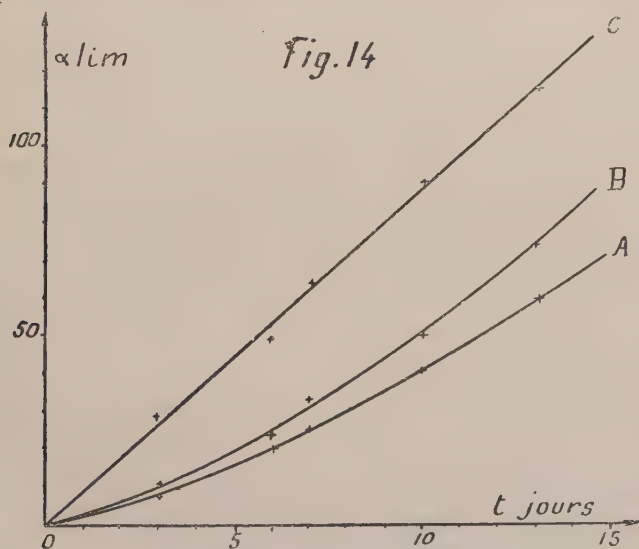
TABLEAU XIX

θ	Suspension 2			Suspension 3			Suspension 4			Suspension 5			Suspension 6		
	A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C
0 j.	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	2	2	18	18	18
4	0	0	0	0	0	0	0	0	10	4	14	12	20	37	34
8	0	0	0	0	0	0	3	3	20	18	23	16			
15	0	0	0	0	2	3		24	31	31	24	20	45	40	38
39	0	0	0	2	8	13	22		32	35	29	31	56	41	47
53	0	0	4	6	7	17	23			36	34	48	58	43	52
70	0	1	4	10		18	24	28	39	37	42	66		55	58
105	2	3	14	17		41	24	33	61			76	60	60	66
130	5	6	17	18		47	24	33	62	40	50	90	61	66	86
224	7	10	30	20	23	48	25	34	64	40	50	90	60	74	115

chaque suspension les coefficients d'absorption en unités arbitraires (graduation du spectrophotomètre de Féry) relatifs aux suspensions maintenues aux 3 températures ci-dessus mentionnées :

1° : A ; 20° : B ; 35° : C.

Notons que les mesures du coefficient d'absorption ont toujours été faites après avoir, par agitation, remis en suspension les grains qui avaient pu se déposer pendant le repos de la suspension colloïdale : ce dépôt était particulièrement important dans les suspensions laissées à la température de la chambre froide, faible au contraire pour celles qui étaient abandonnées à la température de 35°. Signalons aussi que lorsque le coefficient d'absorption devenait trop grand pour être mesuré directement au spectrophotomètre, nous l'avons mesuré en étendant la solution de son volume d'eau distillée et en appliquant la loi de Beer, vérifiée antérieurement sur des suspensions ayant des coefficients d'absorption plus faibles.



Il nous a paru intéressant en utilisant les résultats précédents d'examiner comment varie en fonction du temps t de résinification le coefficient d'absorption limite α des suspensions préparées à partir des solutions alcooliques correspondantes et maintenues respectivement à 1° (A), 20° (B), 35° (C). Les résultats sont consignés dans le tableau XX et représentés sur la figure 14.

TABEAU XX

<i>t</i>	Valeurs de α lim :		
	A (1°)	B (20°)	C (35°)
0 j.	0	0	0
3	7	10	30
6	20	23	48
7	25	34	64
10	40	50	90
13	60	74	115

Les courbes, toutes trois rapidement ascendantes, et sensiblement linéaires, rappellent celles que nous avons obtenues antérieurement (§ 15 à 20) pour représenter les variations d'indice et de densité au début de la résinification.

Bien qu'il s'agisse ici d'une méthode d'étude assez indirecte, on peut penser que le coefficient d'absorption atteint par les suspensions est en relation avec la masse totale m des granules de résine formés et avec le volume moyen v des granules individuels, le coefficient d'absorption lumineuse pouvant être regardé comme sensiblement proportionnel au produit mv dans les limites où la formule de Lord Rayleigh, relative au coefficient d'absorption des milieux troubles, est applicable¹.

Sans qu'il soit possible de préciser le mécanisme exact du phénomène qui se produit, il semble légitime de supposer que la masse totale m de résine, qui se forme par dilution de la solution alcoolique dans l'eau, apparaît dès le début, le volume moyen v des particules individuelles allant en augmentant au cours de l'évolution de la suspension ainsi réalisée, et cela d'autant plus vite que la température est plus élevée.

1. D'après la formule de Lord Rayleigh, relative aux milieux troubles, le coefficient d'absorption α d'un tel milieu formé de particules sphériques sans couleur propre, et de petites dimensions par rapport à la longueur d'onde, peut être mis sous la forme : $\alpha = A N v^2 / \lambda^4$, A désignant un coefficient en rapport avec l'indice de la matière constituant les particules, et avec celui du milieu dans lequel elles sont en suspension, N le nombre des particules par unité de volume, v le volume moyen de ces particules. Le produit Nv , qui représente le volume total des particules, est proportionnel à leur masse totale m ; en définitive, on voit que, pour une suspension déterminée, le coefficient d'absorption α est bien proportionnel au produit mv de la masse des particules contenues dans l'unité de volume de la suspension, par le volume individuel de ces particules.

TROISIÈME PARTIE

**Etude de quelques propriétés
de la résine**

CHAPITRE PREMIER

Etude des propriétés hygroscopiques

23. — *Déshydratation de la résine à l'air libre : observation qualitative*

Si l'on introduit le mélange de résorcine et de formol, additionné ou non de catalyseur, destiné à la préparation de résine, à l'intérieur d'un tube de verre scellé à la lampe, on produit ainsi la résinification en milieu parfaitement clos. Nous avons plus spécialement envisagé à cet égard la formation de résine en présence d'un catalyseur alcalin qui fournit des produits parfaitement transparents et homogènes. Cette résinification s'effectue à l'intérieur du tube sans autre modification apparente que la solidification du mélange et l'on peut conserver la résine ainsi obtenue pendant plusieurs années sans qu'elle change d'aspect.

Mais si la fermeture du tube n'est pas hermétique, ou si l'on sort la baguette de résine du tube pour la conserver à l'air libre, on constate que la résine se contracte, que sa masse diminue, que sa couleur passe du jaune clair au brun foncé, ce qui fait disparaître la transparence des échantillons épais ; enfin la résine, qui se coupait facilement au couteau à sa sortie du tube, devient de plus en plus dure.

La diminution de masse du produit est due à la perte d'eau qu'il contient, comme le prouvent les gouttelettes recueillies sur les surfaces en contact avec lui ; mais la rapidité avec laquelle cette déperdition se produit, ainsi que l'importance de la contraction

qui l'accompagne, nous ont amené à rechercher s'il s'agissait d'une simple évaporation, d'une synérèse ou d'un phénomène lié à la structure de la gelée obtenue. Nous avons abordé ce problème à l'aide de diverses méthodes expérimentales dont l'exposé fait l'objet du présent chapitre.

24. — *Etude simultanée des variations de masse, de densité et de volume éprouvées par la résine placée dans une atmosphère sèche*

1. *Déshydratation à l'air sec.* — Nous nous sommes proposé d'étudier en premier lieu la déshydratation de la résine placée dans l'air sec en suivant ses variations de masse et ses variations de volume, déduites des mesures de densité. Ces dernières ont été effectuées par la méthode du flacon en utilisant un liquide non susceptible de modifier la teneur en eau de la résine et incapable de pénétrer dans les pores que celle-ci peut présenter. L'huile de paraffine nous a paru réaliser ces conditions, mais sa grande viscosité a nécessité l'emploi d'un flacon à densité, spécialement adapté pour l'étude des liquides visqueux, dans lequel le niveau à atteindre, lors du remplissage, est marqué par l'extrémité, taillée en biseau, du tube capillaire surmontant le bouchon. Enfin, de crainte que le contact de l'huile avec la baguette de résine ne modifie la marche de la déshydratation ultérieure, nous avons préparé une série d'échantillons aussi identiques que possible, qui ont été placés exactement dans les mêmes conditions, en réservant l'un d'eux pour l'étude des variations de masse et en utilisant les autres pour les mesures de densité, à raison d'une seule mesure par échantillon.

Ces expériences ont été conduites de la façon suivante : le mélange des produits utilisés pour la préparation de la résine (10 g. de résorcine, 10 g. de formol et 10 cm³ de soude 2 N) a été, aussitôt après sa formation, introduit dans un long tube de verre de 10 mm. de diamètre environ et abandonné à la température du laboratoire (20° environ). La solidification étant terminée, le tube a été brisé de manière à produire l'isolement de la résine qui a été fragmentée en 9 morceaux de même longueur. Les cylindres de résine, supportés par de petits étriers, ont été alors introduits dans une grande cage de verre, dont l'atmosphère était desséchée par l'acide sulfurique,

et disposée dans une salle dont la température, pendant la durée de l'expérience, est demeurée sensiblement constante (5 à 6°).

Le tableau XXI donne, en fonction du temps t écoulé depuis le début de la déshydratation, les valeurs m de la masse de l'un des échantillons, la densité d correspondante déterminée à 26°, le volume v à 26° déduit des mesures précédentes et enfin le volume V , dit volume total, obtenu en ajoutant au volume réel v de la résine, le volume à 26° de l'eau évaporée depuis le début de l'expérience.

TABLEAU XXI

t	m	d	v	V
0 j.	5,959 g.	1,170	5,100 cm ³	5,100 cm ³
1	5,177	1,199	4,334	5,118
3	4,243	1,251	3,401	5,122
6	3,483	1,316	2,653	5,136
7	3,331	1,323	2,524	5,159
14	2,992	1,362	2,202	5,177
17	2,950	1,378	2,146	5,164
27	2,825	1,399	2,025	5,168

De ce tableau il ressort :

1° que la diminution de masse éprouvée par la résine au bout de 27 jours d'expérience atteint plus de la moitié de la masse initiale (52 %). Cette proportion correspond à peu près à celle que représente l'eau de dissolution utilisée dans la préparation de la résine : en effet, à 10 g. de résorcine, nous avons ajouté 10 g. de formol contenant 3 g. 5 d'aldéhyde formique et 10 cm³ de soude 2 N pesant 10 g. 65 et contenant 0 g. 8 de soude caustique ; dans une masse totale de 30 g. 65 de résine il entre donc 16 g. 35 d'eau de dissolution, soit une proportion de 53,3 %. Signalons d'ailleurs qu'après ces 27 jours, la déshydratation n'est pas complète comme nous le verrons plus tard.

2° Que le volume total V , précédemment défini, est supérieur au volume initial, ce qui signifie que la contraction éprouvée par la résine est inférieure au volume d'eau expulsée, et que par suite il se crée des cavités vides de liquide à l'intérieur de la résine. Le volume de ces cavités augmente d'abord rapidement et semble rester sensiblement stationnaire lorsque la moitié de l'eau environ a été évaporée. Cette constatation peut apporter quelques précisions sur la constitution du gel de résine.

2. *Déshydratation dans le vide sec.* — Après ce séjour de 27 jours dans une atmosphère sèche, la déshydratation de la résine n'est pas encore terminée : en laissant l'expérience se poursuivre, nous avons constaté que la masse continue à diminuer, mais de plus en plus lentement ; afin d'accélérer le départ des dernières traces d'eau, nous avons éliminé l'influence retardatrice de la pression de l'air en plaçant la résine dans un exsiccateur à acide sulfurique, dans lequel on a réalisé le vide partiel à l'aide d'une trompe à eau. Dans ces conditions, la masse de la résine continue à diminuer pendant un temps relativement long, comme l'indique le tableau XXII qui donne la masse m de l'échantillon en fonction du temps t écoulé depuis le début de la déshydratation.

TABLEAU XXII

t	41 j.	48 j.	53 j.	75 j.	90 j.	112 j.	152 j.	240 j.
m	2.782 g.	2.720 g.	2.660 g.	2.600 g.	2.952 g.	2.570 g.	2.547 g.	2.525 g.

Ainsi, après 8 mois de déshydratation, la masse de la résine n'était plus que les 42,3 centièmes de la masse initiale.

25. — Analyse mathématique du mécanisme de la déshydratation

L'étude précédente établit l'importance de la perte d'eau dont la résine est spontanément le siège, mais il nous a paru intéressant d'obtenir quelques indications sur le mécanisme de cette déperdition.

1. *Hypothèse d'une évaporation isotherme à surface constante.* —

a) Admettons que la masse d'eau dx , qui s'évapore dans le temps dt , soit proportionnelle à la masse d'eau restant à évaporer dans la résine ; si nous désignons par a la masse d'eau contenue initialement dans cette résine et par x la perte d'eau éprouvée à l'instant t , l'équation différentielle du phénomène peut s'écrire :

$$dx = k(a - x) dt$$

En intégrant, on obtient :

$$x = a(1 - e^{-kt})$$

A des temps θ , 2θ , 3θ ..., $n\theta$, les pertes de masse x_1 , x_2 , x_3 ... x_n auront pour expression :

$$x_1 = a (1 - e^{-k\theta})$$

$$x_2 = a (1 - e^{-2k\theta})$$

.....

$$x_n = a (1 - e^{-nk\theta})$$

Entre le temps 0, et le temps θ , la masse d'eau évaporée est :

$$p_1 = x_1 - 0 = a (1 - e^{-k\theta})$$

De même entre le temps θ et le temps 2θ , on a :

$$p_2 = x_2 - x_1 = a (1 - e^{-k\theta}) e^{-k\theta}$$

entre le temps 2θ et le temps 3θ on a :

$$p_3 = x_3 - x_2 = a (1 - e^{-k\theta}) e^{-2k\theta}$$

et d'une manière générale, la perte p_n entre les temps $(n-1)\theta$ et $n\theta$ sera :

$$p_n = x_n - x_{n-1} = a (1 - e^{-k\theta}) e^{-(n-1)k\theta}$$

en prenant les logarithmes des deux membres de cette égalité, on a :

$$\log p_n = \log [a (1 - e^{-k\theta})] - (n-1)k\theta,$$

ou en représentant par A le terme constant $\log [a (1 - e^{-k\theta})]$

$$\log p_n = A - nk\theta + k\theta$$

d'où $\log p_n = B - nk\theta$ en posant $B = A + k\theta$.

Si on représente le logarithme de la perte, entre divers intervalles de temps égaux, en fonction de n , numéro d'ordre de l'intervalle, les points devront se disposer sur une droite de coefficient angulaire $-k\theta$.

Pour appliquer cette méthode il faut donc connaître la masse de la résine à des intervalles de temps égaux : nous avons relevé sur la courbe expérimentale représentant m en fonction de t , les valeurs de la masse à des intervalles successifs de temps θ égaux à 2 jours. Le tableau XXIII donne, en fonction du temps t écoulé depuis le début de la déshydratation, la masse m de la résine, la perte p dans chacun des intervalles et le numéro n correspondant de l'intervalle.

TABLEAU XXIII

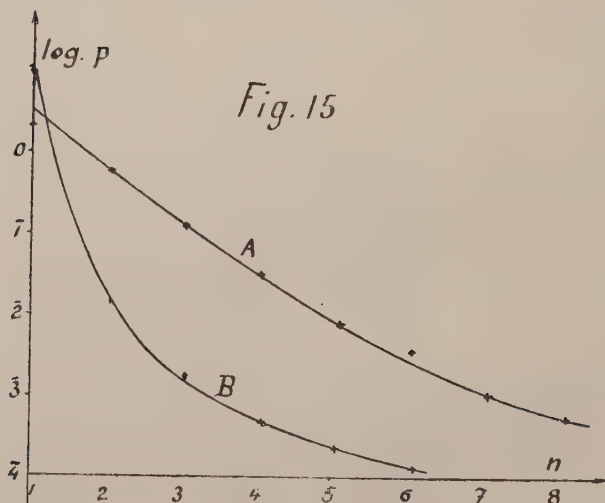
	m	p	n
0 j.	5,95 g.		
2	4,68	1,27 g.	1
4	3,89	0,79	2
6	3,48	0,41	3
8	3,25	0,23	4
10	3,13	0,12	5
12	3,04	0,09	6
14	2,99	0,05	7
16	2,95	0,04	8

Les points donnant les valeurs de $\log p$ en fonction du numéro de l'intervalle se placent sur une courbe légèrement incurvée (courbe A, fig. 15) mais qui accuse cependant une diminution du coefficient k que nous avons supposé constant.

Nous avons tenu à préciser ce résultat en recommençant l'expérience sur un autre échantillon de résine suspendu dans l'atmosphère d'un flacon hermétiquement bouché et maintenu à une température plus élevée que celle de l'expérience précédente (20° environ) afin d'accélérer le phénomène. En procédant comme précédemment mais en prenant θ égal à 1 jour, on obtient le tableau XXIV.

TABLEAU XXIV

t	m	p	n
0 j.	6,040 g.		
1	3,160	2,880 g.	1
2	3	0,160	2
3	2,934	0,066	3
4	2,900	0,034	4
5	2,875	0,025	5
6	2,855	0,020	6



Cette fois, la courbe qui représente les valeurs de $\log p$ en fonction du numéro de l'intervalle (courbe B, fig. 15) a une concavité très

prononcée qui ne laisse aucun doute sur la décroissance du coefficient k .

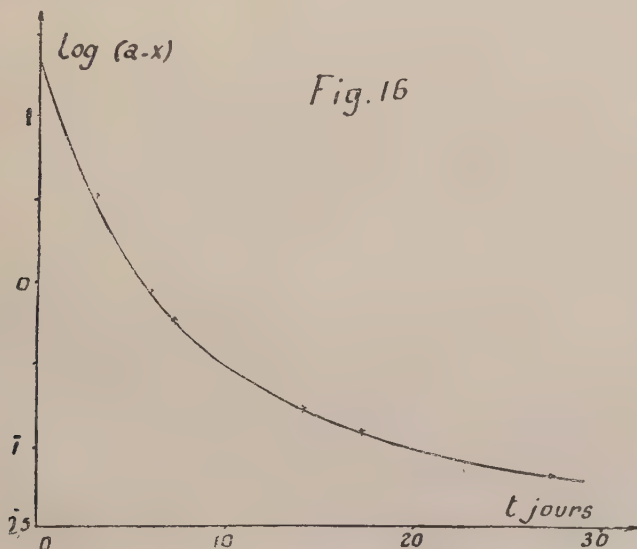
b) La méthode que nous venons d'utiliser pour rechercher si le phénomène était susceptible d'être traduit par l'équation $x = a(1 - e^{-kt})$ nous a permis de ne pas utiliser la valeur de a que nous jugions difficile à déterminer avec certitude. Toutefois, si l'on admet que la déshydratation a été complète après le long séjour que la résine a subi dans le vide sulfurique, ce qui fournit aussitôt la valeur du coefficient a , il devient facile de soumettre au contrôle de l'expérience la relation $x = a(1 - e^{-kt})$ et de voir sur quel point les hypothèses faites doivent être modifiées. En effet on en tire :

$$a - x = ae^{-kt};$$

en prenant les logarithmes, il vient :

$$\log(a - x) = \log a - kt.$$

Si l'on porte les valeurs de t en abscisses, celles de $\log(a - x)$ en ordonnées, les points obtenus devront se placer sur une droite de coefficient angulaire $-k$.



Appliquée à l'échantillon de résine précédemment étudié, cette méthode nous donne les résultats consignés dans le tableau XXV et représentés sur la figure 16.

TABLEAU XXV

<i>t</i>	<i>m</i>	<i>a-x</i>
0 j.	5,959 g.	3,434 g.
1	5,177	2,652
3	4,243	1,718
6	3,483	0,958
7	3,331	0,806
14	2,992	0,467
17	2,950	0,425
27	2,850	0,325

Les points se placent sur une courbe, d'abord sensiblement rectiligne, mais qui s'incurve en accusant ainsi une diminution du coefficient *k*, comme nous l'avions constaté antérieurement.

2. *Hypothèse d'une évaporation isotherme tenant compte de la contraction de la résine.* — La contraction de la résine diminue sensiblement la surface par laquelle l'évaporation se produit, et cette diminution peut être une des causes de la décroissance du coefficient *k*. La méthode suivante permet de tenir compte de cette influence.

Soient $M_0, M_1, M_2, M_3 \dots$ les masses de la résine aux temps 0, $t_1, t_2, t_3 \dots$; les pertes d'eau $q_1, q_2, q_3 \dots$ subies dans chacun des intervalles de temps t_1-0, t_2-t_1, t_3-t_2 seront égales à $M_0-M_1, M_1-M_2, M_2-M_3$; modifiant l'hypothèse faite précédemment (§ 25, 1.), admettons que la quantité d'eau évaporée dans un certain intervalle de temps est proportionnelle à la quantité moyenne *r* d'eau restant à évaporer et à la surface moyenne *s* de la résine dans cet intervalle; on devrait avoir : $q/rs = C^{te}$.

Les valeurs de *r* dans chacun des intervalles peuvent être obtenues de la façon suivante : *a* désignant la masse d'eau totale à évaporer, les masses restant à évaporer aux temps $t_1, t_2, t_3 \dots$ seront données par les valeurs : $a - (M_0-M_1), a - (M_0-M_2), a - (M_0-M_3) \dots$ et les valeurs moyennes $r_1, r_2, r_3 \dots$ seront égales à :

$$r_1 = \frac{a + a - (M_0-M_1)}{2} = a - M_0 + \frac{M_0+M_1}{2}$$

$$r_2 = \frac{a - (M_0-M_1) + a - (M_0-M_2)}{2} = a - M_0 + \frac{M_1+M_2}{2}$$

$$r_3 = \frac{a - (M_0-M_2) + a - (M_0-M_3)}{2} = a - M_0 + \frac{M_2+M_3}{2}$$

Les valeurs des surfaces moyennes $s_1, s_2, s_3...$ dans chacun des intervalles peuvent être regardées comme proportionnelles à : $(V_1)^{\frac{2}{3}}, (V_2)^{\frac{2}{3}}, (V_3)^{\frac{2}{3}}...$, les valeurs de $V_1, V_2, V_3...$ étant elles-mêmes tirées de la courbe expérimentale, donnant le volume en fonction du temps de déshydratation.

Appliquons cette méthode à l'échantillon de résine déjà étudié (§ 24) en adoptant pour intervalle de temps $\theta = 2$ jours.

Le tableau XXVI donne en fonction du temps t , les masses M et le volume V de l'échantillon qui permettent de déduire par application des formules ci-dessus indiquées les valeurs q, r, s , précédemment définies et portées dans le tableau XXVII avec les quotients correspondants q/r et q/rs .

TABLEAU XXVI

t	M	V
0 j.	5,95 g.	5,100 cm ³
2	4,68	3,84
4	3,89	3,05
6	3,48	2,65
8	3,25	2,43
10	3,13	2,31
12	3,04	2,25
14	2,99	2,20
16	2,95	2,16

TABLEAU XXVII

q	r	s	$\frac{q}{r}$	$\frac{q}{rs}$
1,27	2,79	0,91	0,45	0,50
0,79	1,76	0,76	0,44	0,59
0,41	1,16	0,66	0,35	0,53
0,23	0,84	0,615	0,27	0,45
0,12	0,67	0,59	0,18	0,30
0,09	0,56	0,575	0,16	0,28
0,05	0,49	0,57	0,10	0,17
0,04	0,45	0,565	0,09	0,16

D'après ce tableau, on voit d'abord que si on néglige l'influence de la surface, les valeurs du quotient q/r décroissent, indiquant que la vitesse de déshydratation diminue plus vite que la quantité d'eau restant à évaporer.

Les quotients q/rs , dans lesquels on tient compte de la surface d'évaporation, ne demeurent pas davantage constants : ils croissent d'abord légèrement, passent par un maximum et décroissent ensuite ¹.

3. *Conclusion.* — Les résultats précédents nous conduisent à reconnaître que la vitesse avec laquelle s'effectue la déshydratation de la résine diminue plus rapidement qu'on ne devrait l'observer si les hypothèses simples que nous avons envisagées pouvaient être vérifiées. Nous sommes ainsi conduit à admettre, ou bien qu'une certaine cause intervient pour accélérer la déshydratation au début du phénomène, ou bien que le départ de l'eau devient de plus en plus difficile par suite d'une modification progressive de la structure de la résine.

26. — *La déshydratation est-elle une synérèse ?*

La première hypothèse nous amène à envisager la possibilité d'une synérèse. De nombreuses théories conduisent à attribuer aux gelées une structure spongieuse, le constituant liquide étant retenu à travers les mailles de la phase solide et pouvant être expulsé sous l'influence d'une contraction progressive de la phase solide ; l'expulsion, souvent constatée durant les transformations spontanées de nombreuses gelées étant désignée sous le nom de synérèse.

Le procédé le plus simple pour étudier le phénomène consiste à opérer en tube scellé ; plusieurs tubes de verre, effilés aux deux extrémités, remplis par aspiration du mélange résorcine formol et fermés à la lampe, ont conservé le même aspect pendant plusieurs années ; en particulier la résine paraît toujours avoir même diamètre que le tube, et aucune trace d'humidité n'apparaît sur le verre.

Dans ces conditions, il n'y a donc pas déshydratation de la résine comme on devrait l'observer si la déshydratation pouvait s'expliquer par une synérèse.

Dans quelques tubes, dont l'extrémité effilée présentait une

1. Il n'est pas douteux qu'au cours de la déshydratation se produisent des pores au sein de la résine, dont l'existence peut intervenir dans la vitesse de déshydratation. Il est possible que l'apparition de ces pores favorise le départ d'eau et explique l'accroissement du quotient q/rs observé au début de l'expérience.

ouverture extrêmement petite, la résine s'est contractée d'une façon très sensible et a pris la couleur brune des échantillons abandonnés à l'air ; le départ d'eau ne semble donc pouvoir se produire que si la vapeur d'eau émise dans l'atmosphère avoisinante peut être éliminée.

Dans une autre série d'expériences, les bâtons de résine ont été, aussitôt après leur solidification, pesés rapidement et introduits dans des tubes de verre de dimensions à peine supérieures à celles des échantillons et fermés par un bouchon paraffiné. A intervalle de temps espacés, les échantillons étaient sortis de leur tube protecteur et rapidement pesés. Le tableau XXVIII donne les masses ainsi relevées sur deux échantillons de résine.

TABLEAU XXVIII

<i>t</i>	<i>m</i> ₁	<i>m</i> ₂
0	2,568 g.	2,648 g.
1 mois	2,550	2,628
2 mois	2,508	2,586
5 mois	2,500	2,582

La diminution de masse éprouvée par ces deux bâtons de résine, qui, après 5 mois d'expérience, est inférieure à 3 centièmes de la masse initiale, est due, au moins en partie, à l'évaporation qui se produit au cours des pesées et peut être considérée comme négligeable vis-à-vis de celle que subit la résine abandonnée à l'air libre.

D'autres échantillons ont été soumis à des conditions ayant pour effet d'empêcher, ou tout au moins de réduire fortement l'évaporation. L'un d'eux était suspendu dans une atmosphère saturée de vapeur d'eau, un second immergé dans l'huile de paraffine, et un troisième dans le benzène ; au bout de 10 mois, à la température du laboratoire, les pertes de masse ont été de :

- 5 % dans l'atmosphère humide,
- 3 % dans l'huile de paraffine,
- 9 % dans le benzène.

Les départs d'eau ainsi constatés sont relativement faibles et peuvent tenir : 1° à ce que l'atmosphère humide n'était pas parfaitement saturée de vapeur d'eau et était soumise à des variations de température ;

2° à ce que l'huile de paraffine et surtout le benzène, peuvent dissoudre une petite quantité d'eau.

En résumé, la déshydratation ne semble pas être due à une simple synérèse.

27. — *Déshydratation et rehydratation de la résine dans des atmosphères à pressions de vapeur d'eau différentes*

1. — Le problème de la déshydratation et inversement du gonflement par l'eau des gels à température constante a été abordé depuis longtemps déjà, notamment par Van Bemmelen¹. Dans ses expériences, qui portaient plus spécialement sur des gels de silice et d'oxyde ferrique, cet auteur s'était proposé de rechercher sous quelle forme se trouvait l'eau présente dans ces gels en les soumettant à des déshydratations, ou inversement à des hydratations successives sous diverses tensions de vapeur d'eau. Il parvint ainsi à tracer des courbes représentant comment varie la teneur en eau des divers gels étudiés en fonction de la tension de vapeur à laquelle ils étaient soumis. L'ensemble des résultats obtenus l'amena à constater qu'à la température de 15°, la plus grande partie de l'eau s'évapore sous une vitesse très peu inférieure à celle de l'eau pure, l'eau restante étant plus difficile à enlever du gel.

Il nous a paru intéressant d'étudier d'une manière analogue la déshydratation de la résine de résorcine et de formol, afin d'examiner si les résultats précédents pouvaient être étendus à cette résine si différente par sa structure et sa composition des gels sur lesquels ont porté les recherches de Van Bemmelen. Nous avons à cet effet étudié les résines obtenues en présence d'un catalyseur alcalin.

2. *Déshydratation isotherme de la résine sous diverses pressions de vapeur d'eau.* — Les échantillons de résine utilisés pour ces expériences ont été préparés à partir du mélange résorcine, formol, soude, fait dans les proportions précédemment indiquées (§ 15), et coulés dans sept tubes de verre de 13 mm. de diamètre intérieur, à raison de 7 g. environ de mélange par tube ; un fil de poids connu,

1. Van BEMMELEN, *Zeitschrift Anorganische Chemie*, t. 18, 1898, p. 14 et 98 ; t. 20, 1899, p. 185.

destiné à suspendre la résine après solidification, était immergé par l'une de ses extrémités dans le liquide. Les tubes, après avoir été hermétiquement bouchés et pesés, ont été abandonnés 24 heures à la température du laboratoire (18°), de manière que la résinification se produise normalement, puis descendus dans le sous-sol dans lequel devaient se faire les expériences de déshydratation, et dont la température est restée pratiquement invariable (8°). Après un court séjour dans cette enceinte, permettant aux produits d'en prendre la température, les tubes de verre ont été brisés de manière à isoler les divers échantillons de résine qui ont été suspendus chacun dans un flacon à large goulot (500 cm^3), fermé hermétiquement par un bouchon de liège, et contenant à la partie inférieure un mélange d'eau et d'acide sulfurique, destiné à assurer dans l'atmosphère du flacon une pression de vapeur d'eau connue. Les sept flacons ont été disposés dans une caisse contenant de la sciure de bois, de manière à amortir les très légères oscillations que pouvait subir la température du local. Les pressions f en vapeur d'eau du mélange d'acide sulfurique et d'eau, de teneur τ en acide sulfurique indiquées dans le tableau XXIX ont été calculées à partir des résultats consignés dans le Recueil des constantes de la Société de Physique (les pressions sont données en centimètres de mercure, et les teneurs τ en grammes pour cent).

TABLEAU XXIX

	flacon 1	flacon 2	flacon 3	flacon 4	flacon 5	flacon 6	flacon 7
$f(8^{\circ})$	0	0,07	0,20	0,41	0,62	0,76	0,80
τ	0,94	0,705	0,564	0,423	0,282	0,140	0

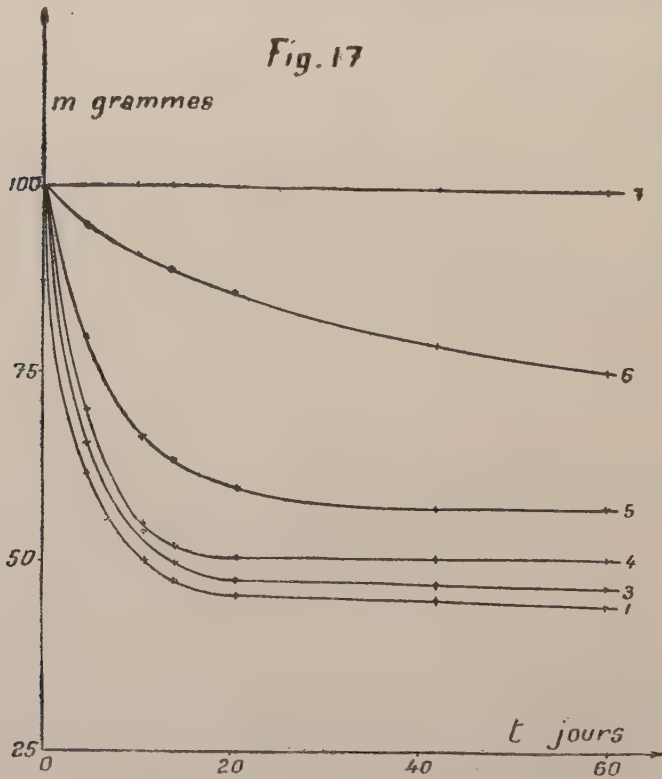
Afin d'éviter toute erreur provenant d'une fixation d'eau par les mélanges d'acide sulfurique et d'eau au cours des mesures, les mélanges ont été renouvelés au bout de 15 jours.

Les échantillons ont été sortis de leur enceinte et rapidement pesés à divers temps t de manière à suivre la diminution progressive de leur masse. Le tableau XXX donne les résultats de ces pesées, ramenées à 100 grammes de résine initiale, pour les différentes enceintes.

TABLEAU XXX

t	m_1	m_2	m_3	m_4	m_5	m_6	m_7
5 j.	60 g.	61 g.	62 g.	66 g.	79 g.	95 g.	100 g.
10	50	53	55	56	67	92	100
14	47	49	49,5	52	63	90	99,8
21	46	47	48	51	60	86	99,7
42	45	46	47	50,3	57,2	78	99,6
60	44	45	46,4	50,1	56,8	75	99,5

Les courbes de la figure 17 représentent la marche de la déshydratation en fonction du temps dans diverses atmosphères : nous nous sommes demandé si la vitesse de déshydratation à un instant



donné ne pourrait pas être regardée comme proportionnelle à la masse d'eau restant à évaporer et à la différence $F-f$ entre la pression maximum de la vapeur d'eau à la température de l'expérience

et la pression réalisée dans l'enceinte où se trouve plongée la résine.

En représentant par dx la quantité d'eau évaporée dans le temps dt , par a la quantité d'eau totale à évaporer, par x la quantité d'eau déjà évaporée à l'instant t , on devrait avoir :

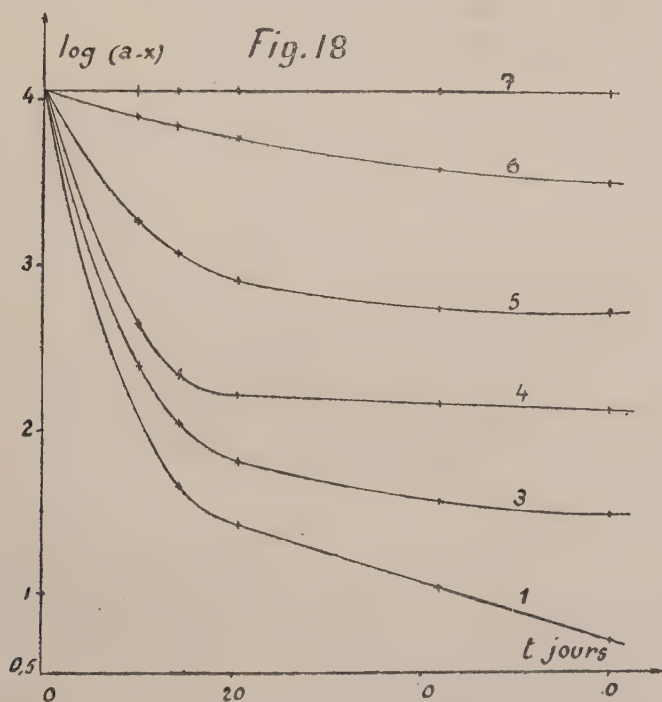
$$dx = k(a-x) dt \quad (1)$$

k représentant un coefficient proportionnel à $F-f$.

Si ce coefficient k était constant on pourrait intégrer l'équation (1) et en tirer :

$$\log(a-x) = \log a - kt \quad (2)$$

Les points représentant les valeurs expérimentales de $\log(a-x)$ en fonction de t (fig. 18), se disposent sensiblement sur une droite dans



le cas de l'atmosphère la plus humide pour laquelle la perte d'eau s'effectue très lentement ; au fur et à mesure qu'on envisage des atmosphères de plus en plus sèches, les points se disposent sur des courbes s'écartant de plus en plus d'une droite. Sur chacune de ces courbes qui représentent le phénomène en fonction du temps

pour une atmosphère déterminée, le coefficient angulaire de la tangente en un point donné va en diminuant en fonction du temps.

Autrement dit le coefficient k qui s'introduit dans l'équation différentielle ne peut être regardé comme constant et varie lentement en fonction du temps. Cependant, comme la variation de k est relativement lente, en se plaçant dans un intervalle de temps suffisamment réduit, on peut représenter le phénomène par l'équation (2), le coefficient k ayant une valeur approximativement constante pour l'intervalle choisi.

Les graphiques de la figure 18 permettent ainsi de déterminer comment varie k en fonction du temps en relevant comment varie le coefficient angulaire de la tangente à la courbe représentant $\log(a-x)$ en fonction de t .

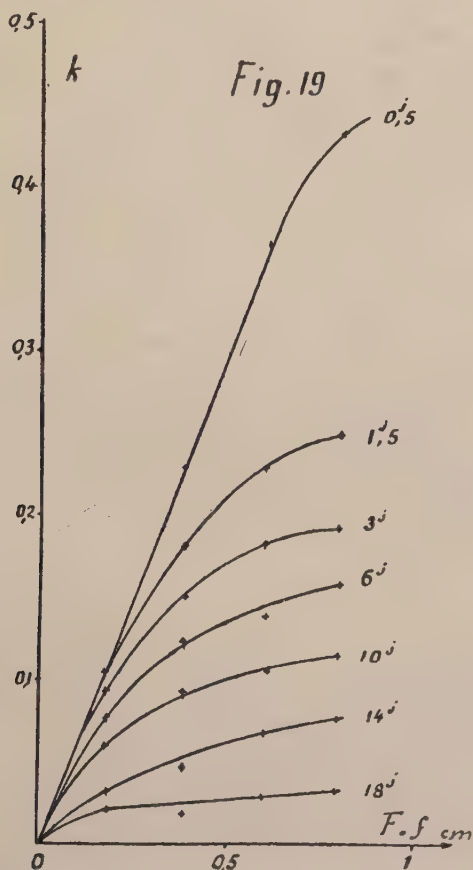
Nous avons calculé les valeurs de ce coefficient en utilisant les courbes précédentes entre 0 et 1 jour, 1 et 2 jours, 2 et 4 jours, 4 et 8 jours, 8 et 12 jours, 12 et 16 jours, 16 et 20 jours de déshydratation, et comparé les valeurs ainsi obtenues à la différence $F-f$: le tableau XXXI donne les valeurs moyennes du coefficient k au milieu des intervalles de temps envisagés et les valeurs de $F-f$ relatives aux atmosphères dans lesquelles s'effectue la déshydratation. Les courbes de la figure 19 représentent les valeurs de k en fonction de $F-f$.

TABLEAU XXXI

F-f	Valeurs moyennes de k à divers temps t						
	0j.5	1j.5	3 j.	6 j.	10 j.	14 j.	18 j.
0,80 ^{cm}	0,437	0,253	0,195	0,116	0,115	0,078	0,032
0,60	0,368	0,230	0,179	0,138	0,103	0,066	0,027
0,39	0,230	0,184	0,149	0,124	0,092	0,039	
0,18	0,103	0,103	0,092	0,078	0,057	0,032	0,020
0,04	0,018	0,018	0,018	0,018	0,018	0,011	0,009

Les courbes de la figure 19 montrent que les valeurs de k pour $t = 0$ j. 5, sont sensiblement proportionnelles à $F-f$, en sorte que le phénomène étudié se comporte pendant le premier jour comme une simple évaporation, quel que soit le degré d'humidité de l'atmosphère où la résine est plongée. Il n'en est plus ainsi lorsque l'on considère les pertes de la résine pendant les intervalles de temps suivants : lorsque $F-f$ augmente, les valeurs moyennes du coefficient

k pour les divers temps envisagés augmentent moins vite que ne l'indiquerait la loi linéaire, ce qui montre qu'au fur et à mesure qu'on envisage les intervalles de temps plus éloignés du début de la déshydratation, la marche du phénomène s'écarte de plus en plus de celle qui correspondrait à une simple évaporation, l'écart étant d'autant plus grand qu'on opère en atmosphère plus sèche. L'analyse à laquelle nous venons de procéder confirme, en le précisant, le résultat général auquel nous avait conduit l'étude de la déshydratation en atmosphère sèche.



3. Hydratation d'échantillons de résine soumis à une déshydratation préalable. — Il était intéressant d'envisager comment se comportent les échantillons de résine soumis à une déshydratation

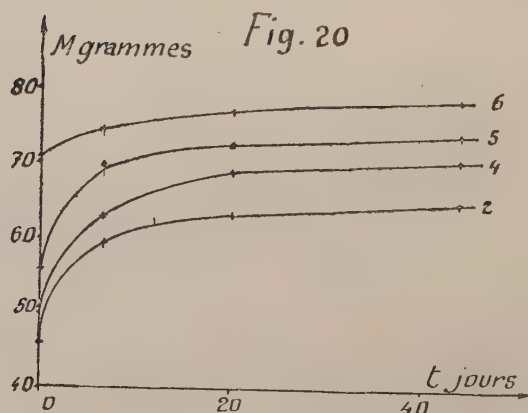
préalable lorsqu'on les introduit dans une atmosphère saturée de vapeur d'eau. A cet effet, les bâtons de résine retirés des atmosphères précédentes au bout de 60 jours étaient suspendus à une potence placée dans une cage en verre dont le fond était couvert d'eau et dont les parois latérales étaient garnies de papier à filtrer maintenu constamment humide ¹.

Le tableau XXXII donne en fonction du temps t pendant lequel les échantillons sont demeurés dans l'enceinte saturée de vapeur d'eau, les valeurs M_2 , M_4 , M_5 , M_6 de la masse de résine toujours rapportées à 100 g. de produit fraîchement préparé (c'est-à-dire avant toute déshydratation).

Les résultats de cette étude de rehydratation ont été représentés sur le graphique 20 qui permet de suivre l'accroissement de masse des divers échantillons en fonction du temps.

TABLEAU XXXII

t	M_2	M_4	M_5	M_6
0 j.	45 g.	50 g.	56 g.	71 g.
6	59	62	64	74
20	63	64	67	76
44	64	65	68	78



1. Parmi les 7 échantillons précédents, seuls les échantillons 2, 4, 5 et 6 ont pu être étudiés : les échantillons 1 et 3 s'étaient fendillés au cours de la déshydratation précédente, et le gonflement accompagnant la reprise d'eau acheva la séparation ; l'échantillon 7 n'avait pas subi de déshydratation sensible.

Un premier résultat important à signaler est qu'un échantillon de résine ne reprend jamais au cours de sa rehydratation toute la quantité d'eau qu'il avait perdue par déshydratation, même si on le plonge dans l'eau. Cette irréversibilité peut tenir à diverses causes et en particulier à la contraction qu'éprouve la résine au cours de sa déshydratation, contraction dont une partie semble définitive.

La masse atteinte par la résine plongée dans une atmosphère saturée d'humidité est d'autant plus éloignée de la masse initiale que la déshydratation antérieure a été poussée plus loin.

4. *Nouvelle déshydratation des échantillons de résine soumis antérieurement à une rehydratation.* — Nous avons enfin soumis les quatre échantillons ainsi réhydratés jusqu'à poids sensiblement constant à une nouvelle déshydratation en les plaçant dans des atmosphères humides produites par des solutions de SO_4H_2 identiques à celles qui avaient été utilisées au cours de leur première déshydratation (§ 27, 2°); mais la température était un peu plus élevée qu'au cours de la première expérience (11° environ au lieu de 6°).

L'état d'équilibre atteint au bout de 40 jours environ est sensiblement le même que celui qui avait été obtenu à la fin de la première déshydratation, comme le montre le tableau XXXIII où les masses sont toujours rapportées à 100 g. de résine initiale.

TABLEAU XXXIII

	M_2	M_4	M_5	M_6
1 ^{re} déshydratation .	45 g.	50 g.	56 g.	71 g.
2 ^o déshydratation .	44,2	51	58	72,2

5. *Conclusion générale.* — Les variations de masse éprouvées par la résine à la suite d'une perte ou d'une fixation de vapeur d'eau dans des atmosphères de divers degrés hygrométriques, peuvent se représenter par des graphiques qui font ressortir les modifications d'allure de ces phénomènes susceptibles d'être interprétés par une évolution en partie réversible de la résine en fonction du temps.

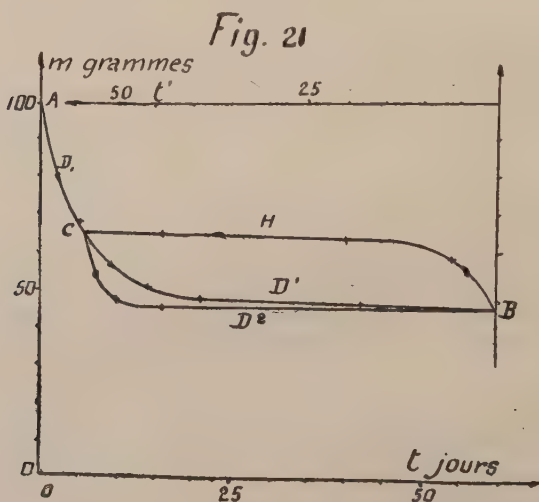
Le tableau XXXIV, relatif à la résine numéro 2, donne, pour les diverses expériences auxquelles la résine a été soumise, les

masses m de l'échantillon en fonction du temps t compté à partir de chaque expérience.

TABLEAU XXXIV

1 ^{re} DÉSHYDRATATION		REHYDRATATION		2 ^e DÉSHYDRATATION	
t	m	t	m	t	m
0 j.	100 g.	0 j.	45 g.	0 j.	65 g.
5	61	6	59	3	47,1
14	49	20	63	10	45,1
21	47	44	64,3	14	44,8
42	46			17	44,7
60	45			30	44,2

Les résultats du tableau XXXIV ont été représentés sur le graphique de la figure 21, les masses m étant portées en ordonnées et les temps t en abscisses : les temps relatifs à une déshydratation sont portés en croissant dans le sens habituel (gauche à droite)



et ceux qui sont relatifs à une rehydratation dans le sens inverse (droite à gauche), le temps choisi comme origine pour la rehydratation étant celui où la déshydratation une fois terminée, l'échan-

tillon a été porté dans l'atmosphère destinée à la rehydratation. Un tel mode de représentation met nettement en évidence les effets d'hystérésis auxquels donnent lieu les phénomènes de déshydratation et de rehydratation successives.

La courbe D_1 représente la première déshydratation. La courbe H figure l'hydratation consécutive, ayant débuté au bout de 60 jours, le point de départ de la courbe se trouvant en B. A partir du point C où la courbe H de rehydratation rencontre D_1 , on a tracé la courbe D_2 de seconde déshydratation relative à une masse de produit rehydraté représenté par l'ordonnée du point C. La courbe rencontre les deux courbes précédentes sensiblement au point B.

Ainsi, après une première déshydratation, il semble que les rehydratations et déshydratations successives se produisent suivant une sorte de cycle assez comparable à un cycle d'hystérésis.

Ces résultats nous amènent aux constatations suivantes :

1° A partir du point C commun aux courbes D_2 et D_1 , la pente de D_2 est d'abord plus grande que celle de D_1 et la résine abandonne en 10 jours la masse d'eau qu'elle avait mis 50 jours à perdre pendant la première déshydratation. C'est donc que cette eau ne se trouve vraisemblablement pas sous le même état dans les deux cas.

2° Si l'on compare les pentes des courbes D_1 et D_2 respectivement à partir des points A et C où elles débutent, on trouve que ces pentes sont approximativement les mêmes (en trois jours, la résine abandonne 19 g. d'eau au cours de la première déshydratation et 18 g. au cours de la seconde).

Ainsi, quoique la quantité d'eau totale à évaporer soit très différente dans les deux cas, la vitesse initiale de déshydratation est sensiblement la même : il y a donc lieu de penser que l'eau qui s'évapore au début de la déshydratation d'un échantillon fraîchement préparé se trouve sous le même état que l'eau reprise par la résine dans une atmosphère humide.

En résumé, l'ensemble des résultats que nous venons d'analyser indique que la déshydratation subie par la résine, porte sur de l'eau se trouvant sous divers états dans ce corps, une partie pouvant être à l'état libre et une autre partie étant liée à la résine par des forces dépendant de sa structure et des modifications qu'elle a subies.

28. — *Adsorption d'eau par une résine préalablement desséchée jusqu'à poids constant*

Les phénomènes relatifs à l'adsorption de vapeur d'eau par la résine se présentent d'une manière beaucoup plus simple lorsque l'échantillon a été préalablement soumis à une dessiccation aussi complète que possible dans le vide. Pour réaliser ces expériences, nous avons préparé sept bâtons de résine qui ont été placés dans le vide sulfurique à la température du laboratoire jusqu'au moment où leur masse s'est révélée constante (au bout de cinq mois environ). Après avoir été pesés, les échantillons ont été suspendus à l'intérieur de flacons contenant des mélanges d'acide sulfurique et d'eau destinés à assurer des pressions de vapeur d'eau constantes.

Les divers flacons, placés dans la sciure de bois, ont été installés dans un sous-sol dont la température s'est maintenue entre 9° et 13° ; au bout de 46 jours, les variations de masse de la résine étant devenues très faibles (15 mg. en moyenne pendant les quinze derniers jours) on peut considérer les échantillons comme ayant atteint un état très voisin de l'état d'équilibre dans les atmosphères où ils se trouvent plongés.

Le tableau XXXV donne, pour les résines 2, 3, 4, 5 et 7, l'augmentation μ de masse, observée au bout de 46 jours et rapportée à 100 g. de résine déshydratée, et la tension de vapeur f de la vapeur d'eau qui se trouvait réalisée dans l'atmosphère contenant le bâton de résine à la fin de l'expérience ($t = 13^\circ$).

TABLEAU XXXV

f	0cm.09	0cm.23	0cm.55	0cm.95	1cm.16
μ	0g.26	2g.67	12g.37	27g.30	37g.47

Le tableau précédent fait connaître les masses d'eau fixées par 100 gr. des divers échantillons de résine desséchée plongés dans des atmosphères de diverses pressions de vapeur d'eau, lorsqu'on peut regarder l'équilibre comme pratiquement atteint par déshydratation.

Il nous a paru intéressant de les comparer aux masses μ' d'eau que conservent des échantillons de résine correspondant à 100 g.

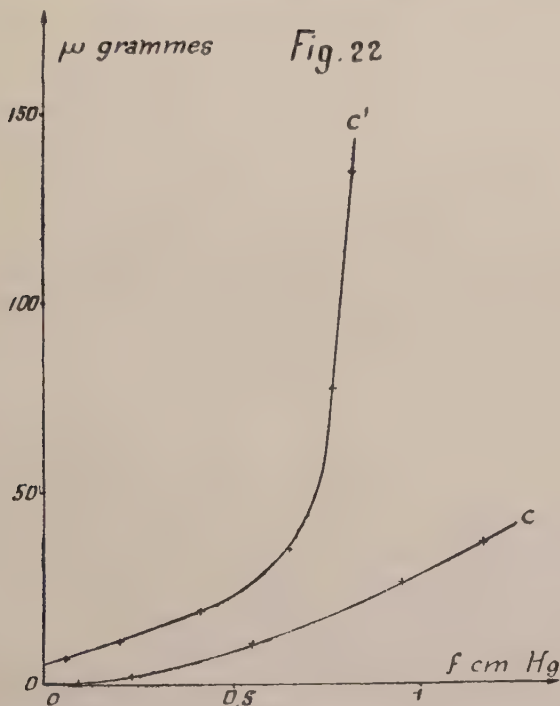
de résine sèche, lorsque ces échantillons sont introduits sitôt après leur préparation dans les mêmes atmosphères jusqu'à ce qu'il s'établisse un équilibre par déshydratation.

Le tableau XXXVI renferme les valeurs de μ' déduites par un calcul simple des résultats obtenus antérieurement et consignés dans le tableau XXX.

TABLEAU XXXVI

$f(8^{\circ})$	0 cm.	0cm.07	0cm.20	0cm.41	0cm.62	0cm.76	0cm.80
μ'	4g.8	7g.1	10g.5	19 g.	35 g.	78 g.	136 g.

Ainsi les valeurs de μ' représentent les masses d'eau que conservent des quantités de résine correspondant à 100 g. de produit



sec lorsqu'elles ont été déshydratées jusqu'à poids constant tandis que les valeurs de μ représentent les masses d'eau que fixent 100 g.

de résine sèche lorsqu'ils se sont rehydratés dans les mêmes atmosphères.

Sur la figure 22 on a représenté comment varient les valeurs de μ (courbe C) et de μ' (courbe C') en fonction de f . On voit que pour les mêmes valeurs de f , μ' est plus grand que μ , autrement dit, pour un poids déterminé de produit sec, la quantité d'eau qu'il conserve après déshydratation est supérieure à celle qu'il est susceptible de fixer au cours d'une rehydratation : il y a là un phénomène comparable à une sorte d'hystérésis.

Ces résultats paraissent s'expliquer assez simplement par le fait, qu'au cours de la déshydratation, la résine éprouve des transformations s'accompagnant d'une très forte contraction, d'autant plus considérable que l'atmosphère dans laquelle elle se trouve est plus sèche et qui se traduit par une expulsion d'eau comparable à celle que l'on observe sur une éponge que l'on comprime. La contraction allant en diminuant lorsque la déshydratation se produit dans des atmosphères de plus en plus humides, on conçoit que la perte d'eau résultant de la contraction soit d'autant faible que l'atmosphère est plus humide et par suite que la masse d'eau μ' restant sur la résine aille en croissant avec la pression de la vapeur d'eau dans l'atmosphère où la résine est plongée.

La plus grande partie de la contraction dont la résine est le siège peut être regardée comme irréversible et l'accroissement de volume qu'éprouve la résine sèche lorsqu'on la plonge dans une atmosphère saturée d'humidité est loin de compenser la diminution qu'elle avait subie lors de la déshydratation. S'il était possible de négliger l'accroissement de volume, relativement faible, éprouvé par la résine dans les atmosphères humides, on pourrait penser que la quantité μ d'eau fixée devrait être proportionnelle à la pression de vapeur d'eau dans laquelle la résine sèche a été maintenue. L'interprétation précédente semble confirmée par le fait que si l'on soumet à une nouvelle déshydratation les échantillons de résine déshydratés une première fois et rehydratés dans une atmosphère saturée d'humidité, les masses d'eau qu'ils conservent après la seconde déshydratation dans les atmosphères ayant diverses pressions de vapeur d'eau sont identiques à celles qu'ils avaient acquises après rehydratation dans les mêmes atmosphères.

29. — *Conclusion*

En résumé, la résine résorcine-formol à catalyseur alcalin préparée dans les conditions indiquées précédemment (§ 15) renferme une forte proportion d'eau qui ne s'élimine que lorsqu'elle est placée dans le vide sec et au bout d'un temps très long. Le départ d'eau, compte tenu de la quantité d'eau restant à évaporer et de la surface de la résine, est beaucoup plus rapide pour les premières portions que pour les dernières sans que cependant semble intervenir le phénomène de synérèse ; cette déshydratation est accompagnée d'une forte contraction et crée des pores à l'intérieur de la résine. Placée sous différentes tensions de vapeur d'eau, la résine atteint, au bout d'un temps très long, un état d'équilibre caractérisé par une teneur en eau variable avec le traitement antérieur subi par la résine. Lorsqu'on introduit les échantillons desséchés dans des atmosphères humides, on constate qu'il se produit une rehydratation mais sans que cependant les phénomènes de déshydratation et de rehydratation puissent être regardés comme réversibles.

CHAPITRE II

Etude des propriétés hygroscopiques de la cellophane

30. — *Déshydratation isotherme de la cellophane sous diverses pressions de vapeur d'eau*

1. Il nous a paru intéressant de comparer les résultats obtenus sur ces gels de résine à ceux que l'on obtiendrait avec des substances organiques susceptibles de s'imbiber au contact de l'eau, par exemple la cellophane.

Pour nous rapprocher le plus possible des conditions expérimentales précédentes, nous avons préparé de petits rouleaux avec des bandes de cellophane de 5 centimètres de hauteur, de 77,5 centimètres de longueur et de 0,5 millimètre d'épaisseur, les rouleaux étant maintenus fortement serrés par deux ligatures de fil. Les quatre rouleaux ainsi préparés ont été plongés pendant sept jours dans de l'eau additionnée de 5 % de solution commerciale de formol, cette dernière étant destinée à empêcher la production de moisissures au cours des expériences ultérieures. Après ce séjour dans l'eau, les rouleaux fortement gonflés ont été mis à égoutter pendant une demi-heure pour éliminer l'eau interposée entre les spires, et après avoir été pesés, ils ont été soumis à des tensions de vapeur d'eau, différentes pour chacun d'eux, dans des conditions expérimentales identiques à celles déjà utilisées dans les expériences sur la résine (§ 27).

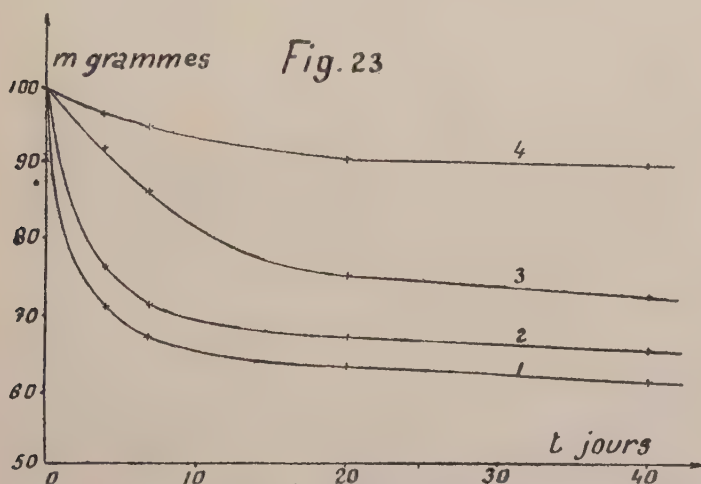
Le tableau XXXVII donne, en fonction du temps t , les valeurs m_1 , m_2 , m_3 , m_4 , des masses rapportées à 100 g. de cellophane hydratée, soumise à des tensions de vapeur d'eau respectivement

égales à 0 cm. 05, 0 cm. 36, 0 cm. 55, 0 cm. 65, sous une température voisine de 6°.

TABLEAU XXXVII

t	m_1	m_2	m_3	m_4
0 j.	100 g.	100 g.	100 g.	100 g.
4	70,4	75,9	91,5	97,2
7	67,2	71,1	86,3	95,7
20	63	66,6	75,1	90
40	61,7	65,8	71,9	84
95	61	65,5	70,7	77,4

Les courbes de la figure 23, qui traduisent graphiquement les variations de masse m , éprouvées par la cellophane en fonction du temps, ont la même allure que celles de la figure 17 relatives à la déshydratation de la résine : se confondant sensiblement avec une droite lorsqu'elles représentent la déshydratation effectuée dans une atmosphère très humide, elles s'incurvent de plus en



plus vers l'axe des abscisses lorsqu'elles se rapportent à une déshydratation opérée dans des atmosphères de plus en plus sèches. Les deux phénomènes semblent donc présenter une grande analogie.

2. L'analyse mathématique du phénomène de la déshydratation de la cellophane par la méthode utilisée précédemment (§ 27) pour étudier la déshydratation de la résine dans des conditions analogues,

permet d'apporter quelques précisions dans cette comparaison.

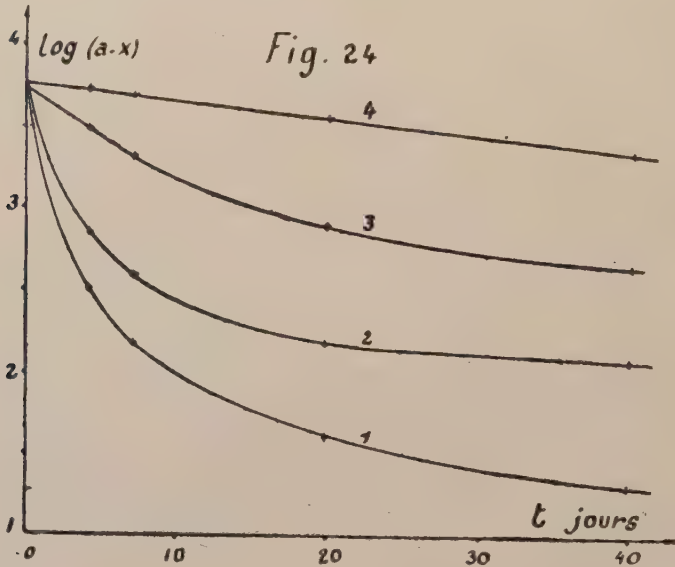
Si on admet que la quantité d'eau dx qui s'évapore dans le temps dt est proportionnelle à la quantité d'eau restant à évaporer, on doit avoir :

$$dx = k (a - x) dt$$

a représentant la masse totale d'eau à évaporer, k un coefficient fonction de $(F-f)$, différence entre la force élastique maximum de la vapeur d'eau à la température d'évaporation et la pression de vapeur d'eau réalisée dans l'atmosphère dans laquelle s'effectue la déshydratation.

L'intégration de cette équation faite en supposant k constant pour une déshydratation opérée sous une pression de vapeur d'eau donnée nous amène à la relation :

$$\log (a - x) = \log a - kt$$



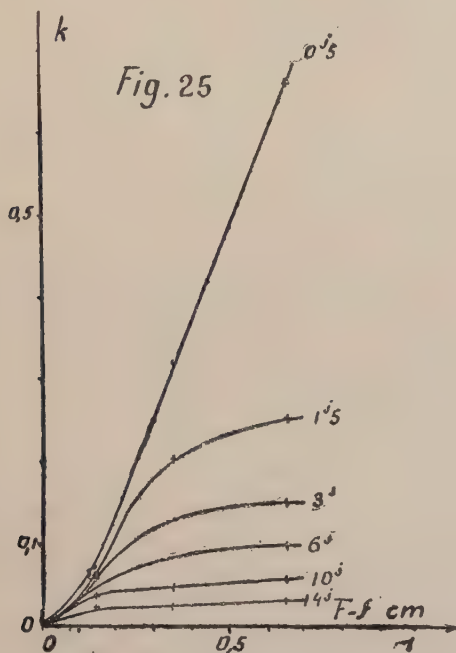
Pour pouvoir comparer les résultats expérimentaux avec la formule précédente il suffit de déduire des valeurs consignées dans le tableau XXXVII les pertes d'eau éprouvées par les divers échantillons de cellophane aux temps t ; les masses d'eau a_1, a_2, a_3, a_4 contenues initialement dans les rouleaux 1, 2, 3, 4 déterminées après dessiccation de la cellophane dans le vide sec jusqu'à poids

constant, et ramenées à 100 g. de cellophane hydratée ont été trouvées égales à 42 g. 0, 41 g. 9, 42 g. 3, 44 g. 2¹.

Les points qui représentent les variations de $\log(a - x)$ en fonction de t (fig. 24) ne se placent sensiblement sur une droite que dans le cas de la déshydratation effectuée dans l'atmosphère la plus humide.

Au fur et à mesure qu'on envisage des atmosphères de plus en plus sèches, les points se disposent sur des courbes s'écartant de plus en plus d'une droite et pour lesquelles le coefficient dy/dt va en diminuant avec le temps ; nous retrouvons les résultats obtenus dans l'étude de la déshydratation de la résine.

Le coefficient k n'est donc pas constant, il diminue lentement



1. La différence entre les masses d'eau contenues initialement dans les rouleaux de cellophane provient vraisemblablement d'une différence dans le serrage des spires par le fil.

avec le temps ; le tableau XXXVIII donne les valeurs du coefficient k aux instants moyens t indiqués pour les quatre échantillons en fonction des valeurs $F-f$ ¹.

TABLEAU XXXVIII

F - f (6°)	Valeurs de k relatives à divers temps t					
	0j.5	1j.5	3 j.	6 j.	10 j.	14 j.
0,65 ^{cm}	0,667	0,253	0,149	0,098	0,060	0,032
0,34	0,333	0,207	0,138	0,098	0,048	0,027
0,15	0,069	0,059	0,057	0,053	0,041	0,029
0,05	0,011	0,011	0,011	0,011	0,011	0,011

Les courbes du graphique 25, qui traduisent à divers instants t les variations de k en fonction de $F-f$ ressemblent à celles de la figure 19 relatives à la déshydratation de la résine et montrent que le phénomène se comporte comme une évaporation pendant le premier jour, quel que soit le degré d'humidité de l'atmosphère dans laquelle la cellophane est plongée mais s'en écarte ensuite et d'autant plus que l'atmosphère considérée est plus sèche.

31. — *Rehydratation de la cellophane soumise à une déshydratation préalable*

Après avoir été soumis dans l'expérience à une déshydratation partielle, les rouleaux de cellophane ont été replacés dans une atmosphère saturée d'humidité à l'aide du dispositif déjà utilisé pour les bâtons de résine (§ 27, 3°).

Après 190 jours de séjour dans cette atmosphère les masses M_1 , M_2 , M_3 , M_4 des rouleaux rapportés à 100 g. de cellophane hydratée étaient :

97 g. 7, 97 g. 9, 98 g. 4, 96 g. 3

Les divers échantillons de cellophane ont retrouvé sensiblement la masse qu'ils avaient avant déshydratation, quel qu'ait été le degré de déshydratation partielle atteint préalablement.

1. Les intervalles de temps considérés pour les déterminations de k sont les mêmes que ceux déjà envisagés dans l'étude faite sur la résine (§ 27) soit 0-1 jour, 1-2 jours, 2-4 jours, 4-8 jours, 8-12 jours.

Ces résultats s'écartent de ceux qui ont été obtenus dans la rehydratation d'échantillons de résine provenant de la déshydratation de résine fraîchement préparée (§ 27, 3°) puisqu'ici le phénomène paraît réversible alors qu'il ne l'était pas avec la résine. Cette divergence peut s'expliquer par le fait que la résine subit au cours de sa première déshydratation une évolution irréversible qui ne se produit pas dans la cellophane utilisée.

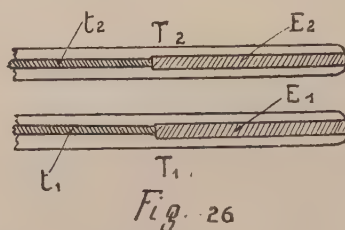
CHAPITRE III

Etude dilatométrique de la résine

32. — Appareil utilisé

Pour l'étude dilatométrique de la résine résorcine-formol, nous avons utilisé le dilatomètre différentiel à enregistrement mécanique de P. Chevenard ¹.

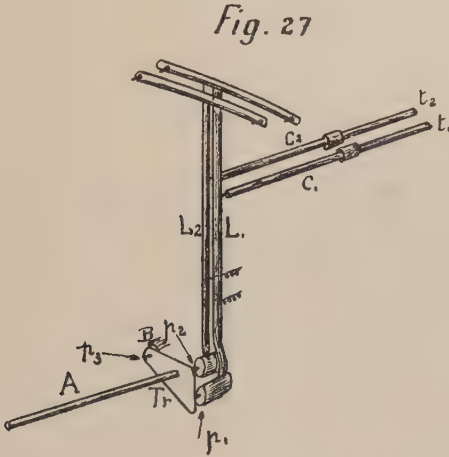
Le barreau échantillon E_1 (fig. 26) et l'étalon de Pyros E_2 , tous deux de 65 mm. de longueur, sont enfermés dans des tubes de



silice T_1 , T_2 disposés symétriquement dans un four électrique à résistance. Leurs dilatations, reportées hors du four par des tiges de silice t_1 , t_2 (fig. 27) sont transmises par l'intermédiaire de coulisseaux c_1 , c_2 et des leviers L_1 , L_2 à un trépied Tr muni d'une aiguille A de longueur L , perpendiculaire au plan de ses trois pointes p_1 , p_2 , p_3 dessinant un triangle rectangle : p_1 s'appuie sur une face

1. P. CHEVENARD, *Analyse dilatométrique des matériaux*, Paris, Dunod. 1 vol. in-8° de 79 p. avec fig.

plane située à l'extrémité de L_1 ; p_2 s'engage dans une crapaudine que porte l'extrémité de L_2 ; p_3 repose dans une rainure gravée sur un bloc fixe d'acier B. Le trépied est maintenu en place par des ressorts.



Supposons que sous l'influence d'une élévation de température Δt , le barreau E_1 et l'étalon E_2 aient subi des dilatations δ_1 et δ_2 ; les points p_1 et p_2 éprouveront un déplacement $K (\delta_1 - \delta_0)$ et $K (\delta_2 - \delta_0)$, K étant le coefficient d'amplification des leviers L_1 et L_2 , δ_0 la dilatation subie par les tubes de silice. Les composantes du déplacement, suivant deux axes de coordonnées OX et OY , respectivement parallèles à $p_2 p_3$ et $p_2 p_1$ auront pour valeur :

$$x = \frac{L}{p_2 p_3} K (\delta_2 - \delta_0)$$

$$y = \frac{L}{p_2 p_1} K (\delta_1 - \delta_2), \text{ lorsque les déplacements sont}$$

petits. L'abscisse x est proportionnelle à la dilatation de l'étalon rapportée à la silice fondue et repère la température commune des deux éprouvettes. L'ordonnée est proportionnelle à la différence des dilatations de l'éprouvette et de l'étalon.

En résumé, la courbe décrite par la pointe de l'aiguille au cours de la dilatation représente les différences de dilatation de l'échantillon et de l'étalon en fonction de la température.

33. — *Exécution des expériences*

Le barreau échantillon et le barreau étalon ayant été mis en place dans les tubes de silice, ceux-ci sont introduits dans le tube central du four à résistance, dont les extrémités sont fermées par des tampons d'amiante. Le chauffage doit être lent pour que les deux barreaux et les deux tubes de silice soient sensiblement à la même température ; on fait croître progressivement l'intensité du courant de chauffage à l'aide d'un rhéostat de manière à obtenir une élévation de température d'environ 200° à l'heure. Le refroidissement s'obtient en mettant le four électrique hors circuit.

34. — *Utilisation des courbes obtenues*

L'axe des abscisses passant par l'origine de la courbe, est tracé parallèlement à la base du tableau sur lequel la feuille de papier est disposée. L'échelle des températures, fournie par une règle en laiton graduée de 50 en 50 degrés et étalonnée par le constructeur est portée sur cet axe en faisant coïncider l'origine de la courbe avec le point représentant la température au début de l'expérience. L'axe des ordonnées, tracé perpendiculairement à l'axe des abscisses et passant par le 0 de l'échelle des températures, est gradué à l'aide d'une règle, fournie également par le constructeur, et donnant, par unité de longueur, la valeur de la différence entre la dilatation δ_1 de l'échantillon et la dilatation δ_2 du barreau étalon, soit $(\delta_1 - \delta_2)/l_0$, l_0 représentant à 0° la longueur commune des deux barreaux. Les courbes enregistrées donnent en fonction de la température, la dilatation relative de l'unité de longueur de l'échantillon.

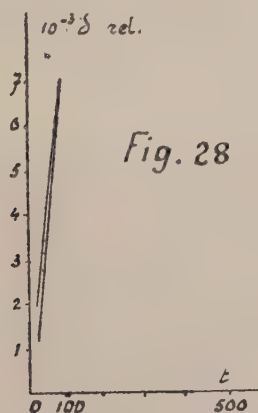
De ces courbes, on peut tirer le coefficient moyen de dilatation de l'échantillon entre 0° et t° ; il suffit d'ajouter à la formule précédente la valeur de la dilatation linéaire du pyros entre les mêmes limites de température, tirée de tableaux accompagnant l'appareil, et de diviser par t , ou d'ajouter à $(\delta_1 - \delta_2)/l_0 t$, coefficient moyen relatif de l'échantillon entre 0° et t° , pris par rapport au pyros, le coefficient moyen de dilatation du pyros entre les mêmes limites de température. Dans nos expériences, nous avons, en général, considéré le coefficient de dilatation entre 20° et 100°. Dans ces conditions, celui du pyros est égal à $1,3 \cdot 10^{-5}$

35. — *Dilatation d'une résine
obtenue en présence d'un catalyseur alcalin*

Le mélange de résorcine, de formol et d'une solution de soude 2 N suivant les proportions précédemment indiquées (§ 15) est introduit dans des tubes de verre de 6 mm. de diamètre maintenus à la température du laboratoire ; au bout de 24 heures, en brisant le tube, on peut obtenir des baguettes de résine solide. Toutefois, l'évaporation de l'eau contenue dans la résine fraîchement préparée provoque une contraction si importante que l'étude dilatométrique est pratiquement impossible sur les échantillons de résine qu'on vient de sortir du tube. Cette étude ne peut être faite que sur des échantillons préalablement desséchés et les résultats obtenus diffèrent suivant que la dessiccation préalable a été partielle ou totale.

1. *Dilatation jusqu'à 100° d'échantillons partiellement desséchés.*

a) Un premier groupe de recherches a porté sur des échantillons de résine abandonnés pendant trois jours dans une étuve à 35°, afin d'éliminer l'eau superficielle. Après cette dessiccation partielle, les échantillons étaient amenés au moyen d'une lime à la longueur voulue et introduits dans le tube de silice de l'appareil dilatométrique. La figure 28 reproduit le diagramme dilatométrique obtenu en faisant croître progressivement la température de 20 à 100°.

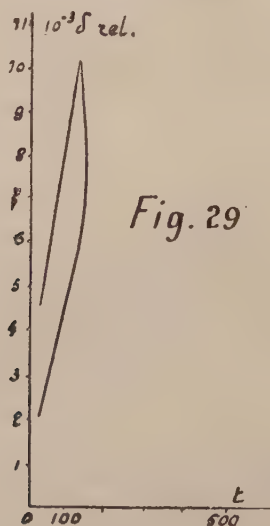


Ce diagramme est sensiblement rectiligne et correspond à un coefficient moyen de dilatation de l'ordre de $8 \cdot 10^{-5}$. Pendant le

refroidissement, le tracé dilatométrique fournit encore une droite située très légèrement au-dessous de la précédente, et la résine revenue à la température initiale a subi une légère contraction correspondant à la faible diminution de masse (2 mg pour une tige de 1 g. 590) éprouvée lors du chauffage. Ainsi, lorsque la température atteinte par la résine ne dépasse pas 100°, le phénomène est sensiblement réversible.

b) La tige de résine a été alors disposée pendant trois jours dans le vide sec à 35° où elle a éprouvé par dessiccation une diminution de masse de 33 mg. Étudiée au dilatomètre, elle donne un diagramme analogue au précédent, mais avec un coefficient de dilatation inférieur ($6,3 \cdot 10^{-5}$). Une dessiccation de la résine dans le vide entraîne donc une diminution du coefficient de dilatation.

2. Dilatation d'échantillons partiellement desséchés, chauffés jusqu'à des températures d'ordre de 300°. — Si au cours de la mesure dilatométrique on fait croître de plus en plus la température, on constate que la courbe de dilatation (fig. 29) sensiblement rectiligne jusque vers 100°, s'incurve ensuite vers l'axe des abscisses, passe



par un maximum très aigu pour une température θ voisine de 125°, et décroît ensuite rapidement, indiquant que la résine se contracte par échauffement à partir de la température θ . Lors du

refroidissement, la courbe enregistrée s'incurve vers l'axe des ordonnées pour finir par une droite sensiblement parallèle à la droite d'échauffement, mais nettement au-dessous, de sorte que, revenue à la température initiale, la résine a éprouvé une contraction notable en rapport avec la diminution de masse de l'échantillon : 20 mg.

La résine a été maintenue ensuite dans le vide sulfurique pendant un certain temps, puis étudiée à nouveau et ainsi de suite. Le tableau XXXIX indique pour chaque opération la durée totale t en jours pendant lequel l'échantillon a été maintenu dans le vide sec avant la mesure dilatométrique, la température la plus élevée T atteinte par l'échantillon au cours de la mesure dilatométrique, la température θ relative au maximum de la courbe dilatométrique, les masses m_0 et m_1 de l'échantillon avant et après l'expérience et la perte de masse Δm relative à l'expérience, enfin le coefficient moyen de dilatation λ entre 20 et 100°.

Ces mesures montrent nettement l'influence qu'exerce l'eau présente dans la résine sur sa dilatabilité, le coefficient moyen de dilatation diminuant en même temps que la masse de l'échantillon.

La température θ relative au maximum de dilatation éprouvé par l'échantillon va en augmentant à mesure que la résine se déshydrate : il en est de même de l'étendue de l'échelle des températures sur laquelle le diagramme de dilatation peut être considéré comme sensiblement rectiligne et correspondant à un phénomène réversible.

TABLEAU XXXIX

t	T	θ	m_1	m_0	Δm	λ
0 j.	100°	»	1,590 g.	1,588 g.	0,002 g.	$8,1 \cdot 10^{-5}$
3	150	125°	1,564	1,544	0,020	6,3. »
7	210	125	1,469	1,420	0,049	4,9. »
10	210	175	1,420	1,406	0,014	3,9. »
11	210	175	1,405	1,395	0,010	3,1. »
14	320	175	1,395	1,362	0,033	3,1. »
39	320	300	1,280	1,280	0	3,1. »
46	320	»	1,277	1,277	0	3,1. »

Après avoir été porté à une température T voisine de 300°, l'échantillon semble avoir atteint un état stable ; il n'éprouve plus aucune diminution de masse lors de l'échauffement et le

diagramme dilatométrique est sensiblement rectiligne jusque vers 300°. Plongé dans une atmosphère humide, ou même dans l'eau, il ne fixe plus d'eau en quantité appréciable, et une fois sorti de l'eau, essuyé, il redonne le même diagramme dilatométrique.

3. *Influence des chauffages successifs sur la dilatation d'un même échantillon de résine.* — On peut se demander si les modifications subies par la résine lorsqu'elle est portée aux températures T précédemment définies, ont une influence sur la valeur du coefficient de dilatation. A cet effet, nous avons repris l'étude d'un échantillon de résine maintenu dans le vide sec à la température du laboratoire (18°) jusqu'à poids constant (5 mois).

On obtient dans ces conditions des courbes dilatométriques analogues à celles qu'a fournies l'étude précédente, chaque courbe présentant un maximum pour une température θ après laquelle la résine se contracte lorsqu'on continue le chauffage.

Les résultats de cette étude sont consignés dans le tableau XL qui donne les masses m_0 et m_1 de l'échantillon avant et après l'expérience dilatométrique, la perte de masse Δm au cours de l'expérience, la température θ relative au maximum de la courbe dilatométrique, la température la plus élevée T atteinte au cours du chauffage et le coefficient moyen de dilatation λ entre 20° et 100°.

TABLEAU XL

m_0	m_1	Δm	θ	T	λ
1,180 g.	1,159 g.	0,021 g.	125°	225°	$3,1 \cdot 10^{-5}$
1,156	1,134	0,022	175	300	3,1. »
1,132	1,132	0	220	250	3,1. »
1,128	1,128	0	»	300	3,1. »

Ainsi le coefficient moyen de dilatation entre 20° et 100° de la résine a atteint, après dessiccation complète dans le vide sec à la température ordinaire, une valeur bien déterminée que ne semble pas modifier un chauffage ultérieur de la résine, même à des températures supérieures aux températures θ définies précédemment. On arrive rapidement à l'obtention d'une courbe réversible, sensiblement rectiligne entre les températures de 20° et 300°, montrant que la résine a atteint un état stable et définitif. Un tel état ne

paraît donc pouvoir être obtenu, en ce qui concerne les propriétés dilatométriques, qu'à la suite d'un chauffage au cours duquel l'échantillon a atteint une température de l'ordre de 300°.

Ce résultat est à rapprocher de ceux que nous avons obtenus, concernant l'hygroscopicité, la résine desséchée à température ambiante étant susceptible de s'hydrater partiellement lorsqu'on la plonge dans la vapeur d'eau en fournissant un échantillon plus dilatable, tandis que l'échantillon chauffé à 300°, même si on le plonge dans l'eau liquide, ne prend pas d'eau en quantité appréciable et n'éprouve aucune variation de son coefficient de dilatation.

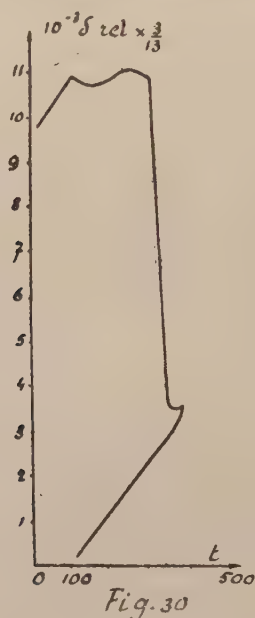
4. *Points de transformation de la résine soumise à un chauffage progressif.* — Au cours des expériences dilatométriques successives relatives à un même échantillon de résine, nous avons relevé plusieurs températures θ à partir desquelles la résine cesse de se dilater et subit une contraction rapide accompagnée d'une perte d'eau. L'importance de cette contraction est telle que la courbe dilatométrique sort rapidement des limites du tableau enregistreur, et l'étude du phénomène doit être interrompue, en sorte qu'il est impossible d'enregistrer la courbe de retour sur un même graphique. Nous avons repris l'expérience relative à un échantillon desséché dans le vide sec jusqu'à poids constant (5 mois) à la température du laboratoire (20°), mais en lui donnant une longueur plus courte : 15 mm. Dans l'un des tubes de silice du dilatomètre, nous avons placé l'étalon de Pyros de 65 mm. de longueur, et dans l'autre, l'échantillon de résine prolongé par une tige de Pyros de 50 mm. de longueur ; grâce à ce dispositif, l'échelle des températures était conservée, mais l'échelle des ordonnées était réduite aux 3/13 de la valeur qu'elle avait lors de l'emploi normal de l'instrument (égalité de longueur de l'échantillon étudié et de l'étalon de pyros).

Le diagramme dilatométrique obtenu dans ces conditions (fig. 30) montre que la résine se dilate d'abord régulièrement, puis se contracte à partir de 120°, pour se dilater à nouveau jusque vers 220° ; à partir de cette température la résine subit une nouvelle contraction d'abord faible puis rapide vers 250°, après 300°, elle se dilate jusque vers 320°, température qui n'a pu être dépassée à cause de la carbonisation susceptible de se produire.

Il semble légitime de supposer qu'aux températures qui déterminent une contraction de la résine, celle-ci éprouve dans sa cons-

titution une modification d'ordre physique ou chimique accompagnée d'élimination d'eau.

5. *Influence de la concentration du catalyseur.* — Il nous a paru intéressant de rechercher l'influence de la concentration du catalyseur sur la dilatation de la résine. A cet effet, nous avons étudié au dilatomètre deux échantillons de résine préparés à partir de solutions de soude de concentrations 4 N/5 et 4 N, et soumis avant les expériences dilatométriques à une dessiccation à l'étuve de 35° pendant trois jours. Les résultats obtenus sont analogues à ceux des expériences précédentes : les premières courbes relatives à l'étude de chaque échantillon présentent un maximum pour une



température θ à partir de laquelle la résine se contracte lorsque l'on continue le chauffage. Après un certain nombre d'expériences, la résine cesse de se contracter au cours du chauffage et les courbes deviennent rectilignes entre les limites de température de l'expérience (20° – 300°). Les résultats de cette étude sont consignés dans les tableaux XLI et XLII qui donnent, pour les résines préparées avec des solutions de soude de titres respectivement égaux à 4 N/5 et 4 N :

les masses m_0 et m_1 de l'échantillon avant et après l'expérience, la perte de masse Δm au cours de chaque expérience, la température θ relative au maximum de la courbe dilatométrique, la température la plus élevée T atteinte au cours du chauffage et le coefficient moyen λ de dilatation entre 20 et 100°.

TABLEAU XLI

m_0	m_1	Δm	θ	T	λ
1,260 g.	1,220 g.	0,040 g.	125°	150°	$7 \cdot 10^{-5}$
1,218	1,180	0,038	175	200	$5,6 \cdot 10^{-5}$
1,181	1,181	0	175	250	$4,3 \cdot 10^{-5}$
1,182	1,182	0	»	300	$3 \cdot 10^{-5}$

TABLEAU XLII

m_0	m_1	Δm	θ	T	λ
1,415 g.	1,375 g.	0,040 g.	125°	150°	$8,8 \cdot 10^{-5}$
1,326	1,295	0,031	125	200	$6,3 \cdot 10^{-5}$
1,295	1,250	0,045	175	250	$4,1 \cdot 10^{-5}$
1,249	1,249	0	175	300	$3,1 \cdot 10^{-5}$
1,249	1,249	0	»	300	$3,1 \cdot 10^{-5}$

Ces tableaux nous montrent que les températures θ relevées au cours de ces diverses expériences sont les mêmes que celles obtenues dans l'étude de la résine préparée avec une solution de soude 2 N, et que le coefficient moyen de dilatation de la résine entre 20 et 100°, après avoir diminué en même temps que la masse de l'échantillon, atteint une valeur limite identique à celle fournie par les échantillons de résine préparée avec une solution de soude 2 N comme catalyseur. Il semble donc que la concentration du catalyseur n'ait pas d'influence sensible sur la dilatation de la résine obtenue.

36. — Dilatation de résines préparées à partir d'autres catalyseurs

Après avoir étudié au dilatomètre la résine préparée avec une solution de soude comme catalyseur, nous avons soumis à l'étude dilatométrique des résines obtenues en remplaçant la soude par un volume égal de solution d'ammoniaque 2 N ou de solution acide (Cl H N/10, SO⁴H²N/10).

1. *Résine obtenue à partir de l'ammoniaque.* — La résine à catalyseur ammoniacal a même aspect que la résine préparée en prenant la soude comme catalyseur ; chauffée dans le dilatomètre après une dessiccation de trois jours dans l'étuve à 35° , elle se contracte dès le début de l'expérience en même temps que sa masse diminue notablement. Nous l'avons alors soumise à une dessiccation plus complète par un séjour prolongé dans l'étuve à 35° (40 jours) suivi d'une déshydratation dans le vide sec : la résine se contracte toujours dès qu'on la chauffe.

Ce n'est qu'après avoir été soumise à une température de 240° pendant une heure, que la résine, placée de nouveau dans le dilatomètre, augmente de longueur jusqu'à la température de 120° , après quoi elle se contracte lorsque la température continue à croître. La courbe obtenue (fig. 31) est d'ailleurs irrégulière et se prête mal à la détermination du coefficient de dilatation.

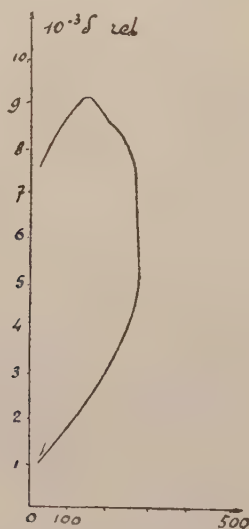


Fig. 31

En recommençant plusieurs fois l'expérience dilatométrique, nous avons toujours obtenu des courbes analogues présentant un maximum pour une température de 120° et nous n'avons pas réussi à obtenir comme avec la résine préparée en présence de soude un phénomène réversible entre 0° et 300° .

Ainsi l'étude dilatométrique met nettement en évidence l'infériorité du produit obtenu en catalysant la réaction de la résorcine et du formol par l'ammoniaque en montrant que le produit est éminemment instable et n'aboutit pas, du moins dans les conditions expérimentales simples où nous nous sommes placé, à un état limite définitif sur lequel on puisse compter.

2. *Résines catalysées par les acides.* — L'étude des résines préparées avec un catalyseur acide (solution de $\text{Cl H N}/10$ et solution de $\text{SO}^4\text{H}^2\text{N}/10$) donne des résultats analogues à ceux que nous avons obtenus avec la résine à base de soude; comme le montre le tableau XLIII qui se rapporte à l'étude dilatométrique d'une résine préparée avec Cl H .

TABLEAU XLIII

m_0	m_1	Δm	T	θ	λ
0,750 g.	0,685 g.	0,065 g.	200°	125°	$8,2 \cdot 10^{-5}$
0,674	0,666	0,008	200°	175	$3,5 \cdot 10^{-5}$
0,666	0,659	0,007	200	175	$3,3 \cdot 10^{-5}$
0,659	0,659	0	300	»	$3,1 \cdot 10^{-5}$

On peut constater en particulier que les températures θ figurant dans ce tableau sont les mêmes que celles qui ont été relevées au cours des expériences relatives à la résine préparée avec Na OH comme catalyseur (125°, 175°) et que le coefficient moyen de dilatation limite entre 20° et 100° atteint, lorsque le phénomène devient réversible, la même valeur : $3,1 \cdot 10^{-5}$.

Toutefois, il convient de signaler un changement d'aspect que subit la résine à la suite d'un chauffage prolongé : rougeâtre au début des expériences, elle brunit peu à peu et devient presque noire lorsqu'on a dépassé la température de 175°, prenant un peu l'aspect d'une substance organique à demi calcinée.

Il paraît cependant assez curieux de remarquer que les résines résorcine-formol préparées en utilisant comme catalyseur, soit Na OH sous diverses concentrations, soit un acide Cl H ou SO^4H^2 , fournissent toutes après dessiccation dans le vide sec ou à une température légèrement supérieure à 100°, un produit ayant entre 20 et 100° un coefficient moyen de dilatation voisin de $3 \cdot 10^{-5}$.

A titre indicatif, signalons les coefficients de dilatation relatifs à d'autres échantillons de résine que nous avons relevés dans divers ouvrages :

rhodoïd (acétate de cellulose)	$10 \cdot 10^{-5}$
leukon (résine d'acroléine)	$6 \cdot 10^{-5}$.

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

Au cours de ce travail, nous nous sommes efforcé de suivre la formation et l'évolution de la résine synthétique obtenue par l'action du formol sur la résorcine en présence de catalyseur approprié, en étudiant les variations qu'éprouvent un certain nombre de propriétés physico-chimiques du mélange initial au cours de la résinification.

1. Lorsque les produits entrant en réaction sont en solution diluée, on observe, en présence d'un catalyseur acide, une transformation complexe comportant deux stades qui, d'ailleurs, se superposent : la résinification proprement dite donnant naissance à une solution colloïdale, et la floculation de cette solution sous l'influence du catalyseur utilisé.

La durée d'évolution totale du phénomène croît avec le coefficient P_H de la solution ; ce coefficient devant d'ailleurs avoir une valeur assez faible pour que le phénomène puisse se produire et la nature de l'acide intervenant également, quoique à un moindre degré.

2. Le flocculat obtenu semble passer successivement par des stades analogues aux stades A, B, C qui ont été signalés dans la formation des résines phénoliques industrielles : isolé au début de sa formation, il est soluble dans l'alcool et sa solution alcoolique peut servir à la préparation de suspensions stables présentant les principaux caractères des solutions colloïdales : effet Tyndall, floculation par les électrolytes, vieillissement, phénomènes de protection, électrophorèse.

3. Lorsqu'on emploie des solutions concentrées de résorcine dans le formol, la résinification donne naissance à une résine solide, dont l'aspect varie suivant qu'elle a été produite en l'ab-

sence de tout catalyseur, en présence d'un acide ou en présence d'une base. Au cours de la résinification, la densité, l'indice de réfraction du mélange augmentent d'abord linéairement et tendent vers des limites correspondant à la densité et à l'indice de la résine solide. De même, la viscosité du mélange croît et la courbe représentant les variations de la viscosité de la résine présente une asymptote parallèle à l'axe des ordonnées dont l'abscisse fait connaître le temps nécessaire pour que la viscosité atteigne des valeurs infinies, ce temps pouvant être pris comme mesure approximative de la durée de la résinification.

4. A partir de prélèvements faits à divers instants sur des mélanges à masses égales de résorcine et de formol, nous avons préparé des solutions alcooliques que nous avons diluées dans un grand excès d'eau. Les solutions aqueuses ainsi obtenues sont le siège d'une évolution spontanée se traduisant par un accroissement du coefficient d'absorption qui atteint une limite en relation avec la masse des granules formés au moment de la préparation de la solution alcoolique, ce qui fournit des renseignements sur l'état de la résinification au moment où ont été effectués les prélèvements destinés à la préparation des solutions alcooliques.

Nous avons ainsi pu suivre par une méthode indirecte d'une application simple, mais cependant précise, la marche de la résinification.

5. La résine obtenue en présence de soude comme catalyseur abandonnée à l'air aussitôt après sa préparation, est le siège d'une contraction importante accompagnée d'une notable élimination d'eau. L'élimination n'est complète que lorsque la résine est placée dans le vide sec et au bout d'un temps assez long. La vitesse de déshydratation, compte tenu de la quantité d'eau restant à évaporer et de la surface d'évaporation va en diminuant au fur et à mesure que le phénomène progresse sans que cependant semble intervenir le phénomène de synérèse. Placée dans des atmosphères où on réalise des pressions de vapeur d'eau constantes, la résine atteint au bout d'un temps très long, un état d'équilibre caractérisé par une teneur en eau variable avec la tension de vapeur de l'atmosphère dans laquelle se trouve la résine, et, pour une même tension de vapeur donnée, variable avec le traitement antérieur subi par la résine.

Lorsqu'on introduit des échantillons de résine plus ou moins desséchés dans des atmosphères humides, on constate qu'il se produit une rehydratation, mais la quantité d'eau récupérée est toujours inférieure à la quantité d'eau perdue lors de la dessiccation antérieure et en diffère d'autant plus que la résine a subi une dessiccation plus poussée. Le phénomène n'est pas réversible.

6. La déshydratation qu'éprouve la résine dans des atmosphères plus ou moins riches en vapeur d'eau, présente quelques analogies avec celle de la cellophane préalablement hydratée par contact avec l'eau. Pour la cellophane, comme pour la résine, la déshydratation se produit lentement et ne devient complète que dans le vide sec. Placée dans des atmosphères plus ou moins riches en vapeur d'eau, la cellophane atteint un état d'équilibre caractérisé par une teneur en eau variable avec la tension de vapeur de l'atmosphère dans laquelle elle s'est déshydratée ; mais les échantillons de cellophane ayant subi une dessiccation totale ou partielle reprennent exactement, lorsqu'on les plonge dans une atmosphère saturée d'humidité, la quantité d'eau qu'ils avaient perdue au cours de la déshydratation : les phénomènes de déshydratation et de rehydratation sont entièrement réversibles dans le cas de la cellophane contrairement à ce qui a été constaté avec la résine ; ces constatations conduisent à penser que l'eau contenue dans la résine, susceptible de s'évaporer ne s'y trouve pas tout entière sous la même forme.

7. L'étude dilatométrique de la résine solide permet de suivre les transformations dont le produit est le siège, sous l'influence d'une élévation de température. Lorsque, dans l'étude dilatométrique, la température atteinte ne dépasse pas 100°, la résine se dilate linéairement avec un coefficient de dilatation qui diminue en même temps que la teneur en eau de la résine. Ce coefficient prend, lorsque la résine est complètement desséchée, une valeur limite de l'ordre de 3.10^{-5} qui paraît indépendante des conditions réalisées dans la résinification.

Lorsqu'on poursuit l'étude dilatométrique jusqu'à des températures notablement supérieures à 100°, la courbe de dilatation présente des points singuliers indiquant une contraction brusque de la résine avec émission d'eau qui traduisent des transformations profondes de la structure moléculaire du produit solide. Ainsi

la méthode dilatométrique qui, entre les mains de P. Chevenard, a donné des résultats si importants pour l'examen des produits métallurgiques, nous paraît également particulièrement adaptée à l'étude des gels colloïdaux et nous espérons pouvoir ultérieurement étendre à un grand nombre de produits résineux les résultats que nous avons obtenus au cours de notre travail dans un cas particulier.

SECONDE THÈSE

Propositions données par la Faculté

LES CATHODES THERMIONIQUES

LU ET ACCEPTÉ :

Les membres du Jury,

M. L. MEUNIER,

M. G. DÉJARDIN,

M. AUMÉRAS.

VU ET APPROUVÉ :

Le Doyen de la Faculté

des Sciences de Lyon,

R. DOUIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Lyon, le 14 Septembre 1939

Le Recteur,

Président du Conseil de l'Université,

A. LIRONDELLE.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	11
--------------------	----

PREMIÈRE PARTIE

Formation de la résine résorcine formol en milieu dilué et en présence d'un catalyseur acide

CHAPITRE I. — Étude optique du phénomène	19
CHAPITRE II. — Étude d'une solution colloïdale de résine..	29

DEUXIÈME PARTIE

Etude de la résinification dans les solutions concentrées

CHAPITRE I. — Préparation et aspect des différents types de résine	43
CHAPITRE II. — Étude de la résinification par des mesures d'indice de réfraction	45
CHAPITRE III. — Étude de la résinification par des mesures de densité	50
CHAPITRE IV. — Étude de la résinification par des mesures de viscosité	54
CHAPITRE V. — Étude de la résinification par des mesures du coefficient d'absorption lumineuse de solutions colloïdales de résine	57

TROISIÈME PARTIE

Etude de quelques propriétés de la résine

CHAPITRE I. — Étude des propriétés hygroscopiques	63
CHAPITRE II. — Étude des propriétés hygroscopiques de la cellophane	88
CHAPITRE III. — Étude dilatométrique de la résine	94
RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS	107

